ORSAY
Série A
N° d'ordre
1517

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Jean-Pierre ZANGHI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ANOMALIES DE DIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES ET CUBIQUES A FACES CENTREES

Soutenue le 27 juin 1975, devant la Commission d'Examen

MM.	LACOMBE	Président
	PHILIBERT FAYARD LALLEMENT COQBLIN CALAIS	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548124_0023

ORSAY
Série A
N° d'ordre
1517

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Jean-Pierre ZANGHI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ANOMALIES DE DIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES ET CUBIQUES A FACES CENTREES

Soutenue le 27 juin 1975, devant la Commission d'Examen

MM.	LACOMBE	Président
	PHILIBERT FAYARD LALLEMENT COQBLIN CALAIS	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Département d'Etudes des Combustibles à base de Plutonium (Section d'Etude et d'Application des Matériaux à base d'Actinides). Je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique qui m'a permis, par son apport matériel et financier, de mener à bien cette étude.

Je prie Monsieur P. LACOMBE, Professeur à l'Université de Paris XI (Centre d'Orsay) et Directeur de l'enseignement du Troisième Cycle de Métallurgie Spéciale à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, de trouver ici ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur de patronner cette thèse et d'en présider le jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur J. PHILIBERT, Professeur à l'Université de Paris XI (Centre d'Orsay) et Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux au Centre National de la Recherche Scientifique, à Monsieur M. FAYARD, Professeur à l'Université de Paris VI et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, à Monsieur R. LALLEMENT, Chef du Département d'Etudes des Combustibles à base de Plutonium et à Monsieur B. COQBLIN, Maître de Recherches au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay d'avoir bien voulu être membres de ce jury.

A Monsieur D. CALAIS, Adjoint au Chef de la Section d'Etude et d'Application des Matériaux à base d'Actinides, à qui revient

l'idée de ce travail et dont les précieux conseils m'ont permis de le mener à bien, j'exprime mes plus vifs remerciements.

Je remercie Monsieur P. Le ROUX, ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Bruyères-le-Chatel ainsi que son équipe pour leur aimable coopération.

Que Messieurs C.H. de NOVION et R. JULLIEN, soient remerciés pour les discussions fructueuses et intéressantes que nous avons eues.

Je souhaiterais témoigner ma plus vive sympathie à l'égard de tous mes collègues du laboratoire, anciens et nouveaux, pour l'estime et l'amitié qu'ils m'ont toujours prodiguées, en particulier Monique OTTER, Clotilde REMY, Michel AUBERT, Michel BOIDRON, Christian CHARISSOUX, Jean CORNET, Jean-François CORNET, Jean DEVINEAU, Michel FROMONT, Gérard GALLET, Juan Pedro GOMEZ JAEN, François de KEROULAS, Alain LANGUILLE, Robert LEBEUZE, Alain LEFORT, Gabriel MARBACH, Jean MELLET.

Je voudrais également remercier Monsieur S. CLOCCHIATTI pour l'aide technique constante qu'il m'a apportée.

Merci enfin à ma femme Anik qui a su me soutenir et m'encourager tout au long de cette étude et qui a assuré la frappe de cette thèse.

PLAN

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I : Diffusion : Généralités.	3
I . 1 - Théorie des vitesses absolues de réaction.	3
I.1.1. - Rappels.	3
I.1.2. - Influence de la température.	4
I.1.3. - Influence de la pression.	6
I . 2 - Théorie dynamique.	8
I.2.1. - Théorie dynamique de RICE.	8
I.2.2. - Théorie dynamique de FLYNN.	10
I . 3 - Corrélation fusion-diffusion.	14
I.3.1. - Généralités.	14
I.3.2. - Corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB.	18
I . 4 - Relation entre le volume d'activation et l'enthalpie d'activation.	23
I . 5 - Mécanismes de diffusion.	25
I.5.1. - Diffusion par lacunes.	25
I.5.2. - Diffusion par bilacunes.	25
I.5.3. - Diffusion interstitielle directe.	26
I.5.4. - Diffusion interstitielle indirecte.	26
I.5.5. - Crowdion.	27

I.5.6. - Relaxion. 27

I.5.7. - Mécanisme dissociatif. 28

I.5.8. - Diffusion lelong des dislocations et des sous-joints. 29

I.5.9. - Diffusion aux joints de grains. 30

CHAPITRE II : Anomalies de diffusion dans les métaux cubiques centrés et cubiques à faces centrées. 31

II . 1 - Critères de normalité. 31

II . 2 - Anomalies de diffusion dans les métaux cubiques centrés. 34

II.2.1. - Métaux cubiques centrés normaux. 34

II.2.2. - Métaux cubiques centrés anormaux. 35

II.2.2.1. - Les alcalins. 36

II.2.2.2. - Les métaux de la colonne IV a (Ti β, Zr β, Hf β), l'uranium γ. 39

II.2.2.3. - Le plutonium ϵ et les terres rares anormales (Ce δ, La γ, Pr β, Gd β, Yb γ). 44

II.2.3. - Corrélation fusion-diffusion dans les métaux cubiques centrés. 47

II . 3 - Anomalies de diffusion dans les métaux cubiques à faces centrées. 48

II.3.1. - Métaux cubiques à faces centrées normaux. 48

II.3.2. - Les métaux cubiques à faces centrées anormaux : le cérium γ et le plutonium δ . 51

II.3.3. - Corrélation fusion-diffusion dans les métaux cubiques à faces centrées. 54

CHAPITRE III : Autoirradiation à 4,2 K d'alliages plutonium-scandium cubiques à faces centrées et d'un alliage uranium-plutonium-molybdène en phase cubique centrée. 58

III . 1 - Alliages plutonium-scandium. 58

III.1.1. - Techniques expérimentales. 60

III.1.1.1. - Elaboration des alliages. 60

III.1.1.2. - Principe de la mesure. 61

III.1.2. - Résultats. 63

III.1.2.1. - Dilatation des alliages. 63

III.1.2.2. - Etude des alliages sous autoirradiation à 4,2 K. 64

III.1.3. - Discussion. 64

III.1.3.1. - Comparaison avec des résultats antérieurs. 64

III.1.3.2. - Volumes de formation des paires de FRENKEL et analyse de ces valeurs. 66

III.1.3.3. - Explication proposée. 72

III.1.4. - Autoirradiation à 77 K d'un alliage Pu Sc à 12 at % de Sc. 76

III.1.5. - Conclusion. 78

III . 2 - Alliage Uranium-Plutonium-Molybdène (65 at % d' U, 20 at % de Pu). 81

III.2.1. - Techniques expérimentales. 82

III.2.1.1. - Préparation de l'alliage. 82
III.2.1.2. - Principe de la mesure. 83
III.2.2. - Résultats. 85
III.2.2.1. - Dilatation thermique. 85
III.2.2.2. - Autoirradiation. 85
III.2.3. - Analyse des résultats. 86
III.2.4. - Conclusion. 89

CHAPITRE IV : Autodiffusion du plutonium et hétérodiffusion de l'américium sous pression dans les alliages plutonium-zirconium cubiques centrés. 91

IV . 1 - Méthodes expérimentales. 91
IV.1.1. - Principe. 91
IV.1.2. - Matériaux utilisés et préparation des alliages. 91
IV.1.3. - Préparation des échantillons et des couples de diffusion. 93
IV.1.3.1. - Préparation des échantillons destinés à l'analyse thermique différentielle. 93
IV.1.3.2. - Préparation des couples de diffusion. 93
IV.1.4. - Dispositif expérimental d'analyse thermique différentielle et de recuit sous pression. 94
IV.1.4.1. - Presse uniaxiale. 94

IV.1.4.2. - Mesure de la température. 96

IV.1.4.3. - Recuits de diffusion. 97

IV.1.5. - Abrasion. 99

IV.1.6. - Spectrographie γ . 99

IV.1.7. - Méthode de GRUZIN généralisée. 100

IV.1.8. - Solution de l'équation de FICK. 103

IV . 2 - Détermination du diagramme pression-température des alliages Plutonium-Zirconium. 104

IV . 3 - Etude de l'autodiffusion sous pression dans les alliages Plutonium-Zirconium à 10 et 40 at % de zirconium. 106

IV.3.1. - Résultats. 106

IV.3.2. - Discussion. 110

IV . 4 - Etude de l'hétérodiffusion sous pression de l'américium dans les alliages Plutonium-Zirconium à 10 et 40 at % de zirconium. 112

IV.4.1. - Rappels théoriques sur l'hétérodiffusion. 112

IV.4.2. - Résultats. 115

IV.4.3. - Discussion. 118

CONCLUSIONS. 122

ANNEXES

ANNEXE I : Influence du cuivre sur la décanalisation des particules α dans le plomb. 128

Introduction. 128

I - Techniques expérimentales. 129

I.1. - Préparation des échantillons. 129

I.2. - Canaligraphie. 130

I.3. - Dépouillement des canaligraphies. 131

II - Résultats. 132

Conclusion. 134

ANNEXE II : Etude d'un alliage vanadium-fer (5 at % de fer) par spectrométrie MÖSSBAUER. 135

Introduction. 135

I - Elaboration. 136

II - Résultats. 137

LISTE DES TABLEAUX

I – Constantes d'autodiffusion dans les métaux cubiques centrés. Les graphes d' ARRHENIUS de Ti, Zr, Hf, V / 60 /, Nb, Ta, Mo, W ont été analysés comme étant la somme de deux exponentielles selon l'analyse de KIDSON / 97 /. Pour V / 61 / les deux valeurs données pour D_o et Q correspondent aux deux droites qui constituent le graphe.

II – Volumes d'activation pour l'autodiffusion dans les métaux et alliages cubiques centrés.

III – Volumes d'activation pour l'autodiffusion dans les métaux et alliages cubiques à faces centrées.

IV – Comparaison entre les volumes d'activation expérimentaux et ceux déterminés par la relation de NACHTRIEB.

V – Comparaison entre les énergies d'activation expérimentales du plutonium et des terres rares et celles calculées par les règles : $Q = 34\ T_f$ et $Q = 16{,}5\ L_f$.

VI – Analyse spectroscopique du plutonium utilisé en autoirradiation.

VII – Composition isotopique du plutonium utilisé en autoirradiation.

VIII – Vitesses initiales de contraction des alliages Pu Sc et volumes de formation des paires de FRENKEL dans ces mêmes alliages.

IX – Energie cédée au réseau sous forme de chocs pour une désintégration α . Parcours de la particule α et du noyau de recul d' U^{235} dans les alliages Pu Sc.

X – Volume de formation des paires de FRENKEL pour quelques métaux et alliages.

XI – Comparaison des vitesses initiales $(1/L)\ (dL/dt)_{t=0}$ pour quelques métaux et alliages.

XII – Analyse spectroscopique du plutonium riche en Pu^{240}.

XIII – Composition isotopique du plutonium riche en Pu^{240}.

XIV – Analyse spectroscopique du plutonium pauvre en Pu^{240}.

XV – Composition isotopique du plutonium pauvre en Pu^{240}.

XVI – Analyse du zirconium utilisé pour élaborer les alliages Pu Zr.

XVII – Coefficients d'autodiffusion sous pression du Pu dans les Pu Zr à 40 at % de Zr. Volume d'activation.

XVIII – Coefficients d'autodiffusion sous pression du Pu dans les Pu Zr à 10 at % de Zr . Volume d'activation.

XIX – Coefficients d'hétérodiffusion sous pression de l' Am dans les Pu Zr à 40 at % de Zr . Volume d'activation.

XX – Coefficients d'hétérodiffusion sous pression de l' Am dans les Pu Zr à 10 at % de Zr. Volume d'activation.

LISTE DES FIGURES

1 – Variation des énergies d'activation pour l'auto-diffusion de divers métaux en fonction de leur température de fusion (droite $Q = 34\ T_f$).

2 – Graphes d' ARRHENIUS d'autodiffusion dans les métaux cubiques centrés ($\text{Log}\ D = f\ (T_f / T)$).

3 – Variation du logarithme du coefficient d'autodiffusion en fonction du rapport $T_f\ (p) / T$ pour Pu ϵ, Ce δ, Au, Pb, Na, P. (droite $\text{Log}\ D = f\ (T_f / T)$).

4 – Droite : $\text{Log}\ D = f\ (T_f / T)$ pour l'autodiffusion sous pression de Yb γ. (d'après / 94 /).

5 – Droite : $\text{Log}\ (T_2')_d = f\ (T_f / T)$ pour l'autodiffusion sous pression du Li (d'après / 130 /). $(T_2')_d$ est un temps de relaxation mesuré par résonance magnétique nucléaire et qui est proportionnel à D.

6 – Droite : $\text{Log}\ (T_2')_d = f\ (T_f / T)$ pour l'autodiffusion sous pression de Na. (d'après / 130 /).

7 – Diagramme pression-température du Pu. (d'après / 211 /).

8 – Droite : Log D = f (T_f / T) pour l'autodiffusion sous pression du Ce γ .

9 – Diagramme de phases plutonium-scandium.

10 – Micrographie d'un alliage Pu Sc à 5 at % de Sc.

11 – Micrographie d'un alliage Pu Sc à 12 at % de Sc.

12 – Micrographie d'un alliage Pu Sc à 18 at % de Sc.

13 – Schéma de montage des jauges de déformation pour les mesures d'allongement sous autoirradiation.

14 – Courbe de dilatation thermique $\Delta L / L = f(T)$ et coefficients de dilatation pour les alliages Pu Sc.

15 – Autoirradiation à 4,2 K de l'alliage Pu Sc à 5 at % de Sc. Courbe $\Delta L / L = f(t)$.

16 – Autoirradiation à 4,2 K de l'alliage Pu Sc à 12 at % de Sc. Courbe $\Delta L / L = f(t)$.

17 – Autoirradiation à 4,2 K de l'alliage Pu Sc à 18 at % de Sc. Courbe $\Delta L / L = f(t)$.

18 – Vitesses initiales de contraction des alliages Pu Sc en fonction de la teneur en Sc.

19 – Diagramme représentant les phases retenues par trempe pour les alliages ternaires U – Pu – Mo.

20 – Micrographie d'un alliage U – Pu – Mo (65 at % d' U, 20 at % de Pu) brut de coulée.

21 – Coupe isotherme à 900°C du diagramme ternaire des alliages U – Pu – Mo.

22 – Micrographie d'un alliage U – Pu – Mo (65 at % d' U, 20 at % de Pu) trempé à l'huile depuis 900°C.

23 – Plan du porte-échantillon utilisé pour l'étude de l'allongement sous irradiation de l'alliage U – Pu – Mo.

24 – Dilatation thermique d'un alliage U – Pu – Mo (65 at % d' U, 20 at % de Pu). Courbe $\Delta L / L = f(T)$.

25 – Variation en fonction de la température du coefficient de dilatation d'un alliage U – Pu – Mo (65 at % d' U, 20 at % de Pu).

26 – Autoirradiation à 4,2 K d'un alliage U – Pu – Mo (65 at % d' U, 20 at % de Pu). Courbe $\Delta L / L = f(t)$.

27 – Diagramme de phases plutonium-zirconium. (d'après F.H. ELLINGER, Référence / 116 / p. 686).

28 – Schéma de la chambre de compression " piston - cylindre ".

29 – Schémas dumicrofour et de l'échantillon utilisés dans les études sous haute pression.

30 – Dispositif d'enrobage des couples de diffusion.

31 – Dispositif d'abrasion des couples de diffusion.

32 – Spectres d'émission du plutonium riche et pauvre en isotope 240.

33 – Dispositif de comptage pour l'autodiffusion du Pu et l'hétérodiffusion de l' Am.

34 – Diagramme pression-température de l'alliage Pu Zr à 10 at % de Zr.

35 – Diagramme pression-température de l'alliage Pu Zr à 40 at % de Zr.

36 - Autodiffusion du Pu dans un alliage Pu Zr à 40 at % de Zr, pour un traitement de 3 h 35 à 841 °C sous 7 kbars. Transformation de la courbe concentration pénétration en coordonnées gausso-arithmétiques.

37 - Droite d'ARRHENIUS Log D = f (1 / T) pour l'auto-diffusion du Pu dans les Pu Zr à 40 at % de Zr à la pression atmosphérique.

38 - Autodiffusion sous pression du Pu dans les Pu Zr à 40 at % de Zr. Droites isothermes Log D = f (p).

39 - Autodiffusion sous pression du Pu dans les Pu Zr à 10 at % de Zr. Droite isotherme Log D = f (p).

40 - Droite d' ARRHENIUS Log D = f (1 / T) pour l'hétérodiffusion de l'Am dans les Pu Zr à 40 at % de Zr à la pression atmosphérique.

41 - Hétérodiffusion sous pression de l' Am dans les Pu Zr à 40 at % de Zr. Droites isothermes Log D = f (p).

42 - Hétérodiffusion sous pression de l'Am dans les Pu Zr à 10 at % de Zr. Droite isotherme Log D = f (p).

Annexe I

I.1 - Principe du montage de canalisation pour étudier la texture de la feuille de plomb.

I.2 - Figures de canalisation obtenues à partir d'une feuille de plomb de 23 µ d'épaisseur- Pose pendant 171 h - Triangles.

I.3 - Figures de canalisation obtenues à partir d'une feuille de plomb de 23 µ d'épaisseur - Pose pendant 171 h - Croisillons.

I.4 - Principe du montage de canalisation pour n'obtenir qu'une seule figure de canalisation.

INTRODUCTION

Les phénomènes de transport dans l'état solide sont très importants en métallurgie et cela explique qu'ils aient suscité l'intérêt de nombreux chercheurs durant ces dernières années. Le plus souvent les défauts ponctuels jouent un rôle prépondérant dans les processus de diffusion. La détermination des défauts à l'origine de la diffusion, c'est-à-dire des mécanismes de diffusion, constitue le principal but des études entreprises.

Il se trouve que les premières investigations ont porté sur des métaux à structure compacte (métaux nobles, plomb, aluminium, etc) et de nombreux travaux expérimentaux ont mis en évidence que la diffusion dans ces métaux a lieu principalement par monolacunes (et par bilacunes près du point de fusion). Les constantes de diffusion de ces métaux obéissaient à un certain nombre de critères et notamment la loi semi-empirique de VAN LIEMPT était vérifiée. Lors d'études ultérieures sur des métaux à structure plus ouverte (par exemple cubique centrée) on comparait les paramètres de diffusion aux critères précédents et lorsque ceux-ci étaient vérifiés on disait que le métal considéré était " normal " du point de vue de la diffusion et que celle-ci avait lieu par monolacunes. Dans le cas contraire ce

métal était dit : " anormal " . Il apparaît déjà que cette classification est arbitraire puisque les critères de normalité ont été établis principalement sur la base des résultats expérimentaux obtenus dans les métaux à structure compacte.

Dans cette étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une catégorie de métaux " anormaux ". Ce sont ceux dont le volume d'activation d'autodiffusion ΔV est négatif ($Pu\epsilon$, $Ce\delta$, $Ce\gamma$), auxquels nous avons ajouté le $Pu\delta$ pour lequel CORNET / 89 / prévoit aussi une valeur négative pour ΔV.

Il existe différentes techniques pour accéder à la mesure des volumes d'activation d'autodiffusion. La principale est certainement celle qui consiste à étudier l'influence de la pression sur la vitesse de diffusion. Une autre série de techniques utilisant des expériences de trempe, permet de mesurer séparément la partie du volume d'activation due à la formation du défaut responsable de la diffusion et celle due à sa migration. Une autre plus globale mais aussi plus difficile à analyser, réside en la détermination des variations de volume d'un échantillon dans lequel on introduit des défauts connus, par irradiation.

D'autre part il est frappant que ces volumes d'activation négatifs, tout à fait anormaux pour les théories existantes sont prévus par la corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB , reliant le volume d'activation au point de fusion (fonction de la pression).

Notre recherche s'est donc divisée en deux grandes parties. Tout d'abord nous avons étudié le volume de formation des paires de FRENKEL (paires lacune - interstitiel) dans le plutonium δ par

irradiation à basse température (température inférieure à celle où les défauts créés commencent à migrer). L'introduction des défauts est facilitée dans ce cas, car le plutonium s'auto-irradie par désintégration α . Nous avons réalisé la même expérience avec un alliage à base d'uranium, stabilisé en phase cubique centrée par 20 at % de plutonium et 15 at % de molybdène.

Ensuite nous avons voulu tester la validité de la relation fusion-diffusion de NACHTRIEB. En effet dans le cas du Pu ϵ CORNET / 35 / a mis en évidence que cette corrélation prévoyait avec précision la valeur négative du volume d'activation. Nous avons pensé changer le signe de la pente dT_f / dp du liquidus du diagramme p - T du Pu ϵ par des additions de Zr, pour ensuite vérifier si le signe du volume d'activation était alors susceptible de s'inverser. L'étude a donc comporté d'abord la détermination du diagramme p - T de quelques alliages Pu Zr pour connaître la pente de leur liquidus, puis la mesure du volume d'activation correspondant à l'autodiffusion du Pu dans ces mêmes alliages. L'hétérodiffusion sous pression de l'américium y a été aussi étudiée.

CHAPITRE I

DIFFUSION - GENERALITES

I . 1 - Théorie des vitesses absolues de réaction.

I.1.1. - Rappels

Le saut d'un atome d'un site stable en un autre site stable peut être traité par la théorie des vitesses absolues de réaction / 1 /. Au cours du saut le système passe par un état activé au moment où l'atome diffusant se situe au col de la surface énergie potentielle qui détermine la barrière de potentiel que doit franchir l'atome. On suppose alors que l'atome qui diffuse est à tout moment en équilibre thermodynamique avec le réseau et que le temps de vie de l'état activé est suffisamment long pour que la définition des grandeurs thermodynamiques relatives à cet état ait un sens.

Le coefficient d'autodiffusion dans un métal cubique s'exprime en fonction de la fréquence de sauts Γ_S déduite de la théorie des vitesses absolues de réaction par :

$$D = f \nu a^2 \Gamma_S \qquad (1)$$

$$\text{avec} \quad \Gamma_S = n \bar{\nu} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \qquad (2)$$

où a est le paramètre cristallin

$\bar{\nu}$ est la fréquence moyenne de vibration du réseau ($\bar{\nu} \simeq \frac{3}{4} \nu_D$, avec ν_D fréquence de DEBYE)

f est le facteur de corrélation.

γ est une constante qui dépend de la structure (γ = 1 pour l'autodiffusion dans les structures cubiques centrées et cubiques à faces centrées lorsque celle-ci a lieu par monolacunes ou par interstitiels).

n est le nombre de manières différentes d'effectuer un saut (n = 1 pour les monolacunes et les interstitiels).

ΔG est la variation d'enthalpie libre nécessaire pour déplacer un atome d'un site du réseau à un site voisin.

T est la température absolue.

k est la constante de BOLTZMANN.

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion par l'intermédiaire d'un défaut réticulaire, la variation d'enthalpie libre ΔG se décompose en deux termes, l'un ΔG_f correspondant à la formation du défaut, l'autre ΔG_m à la migration de ce défaut :

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_m \qquad (3)$$

La fréquence de saut est alors égale au produit de la probabilité de saut par la probabilité de trouver un défaut au voisinage de l'atome diffusant, c'est-à-dire par la concentration de ces défauts.

I . 1.2. - Influence de la température.

L'enthalpie libre peut s'exprimer en fonction des variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

L'équation (1) s'écrit alors (avec γ = 1) :

$$D = f\, a^2\, \bar{\nu}\, \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \exp -\left(\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right) \qquad (4)$$

L'énergie d'activation Q déterminée expérimentalement est par définition :

$$Q = -k\left(\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial (1/T)}\right)_p \qquad (5)$$

En prenant la dérivée logarithmique par rapport à (1/T) de l'équation (4) et en remarquant que D est mesuré à la température ambiante / 2 / on arrive à :

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m - kT^2 \beta \gamma_G - k\left(\frac{\partial \operatorname{Log} f}{\partial (1/T)}\right)_p \qquad (6)$$

où γ_G est la constante de GRÜNEISEN et β le coefficient de dilatation volumique.

Généralement on peut négliger les deux derniers termes du membre de droite de l'équation (6) et il en résulte que :

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m = \Delta H \qquad (7)$$

L'étude de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température nous permet donc d'évaluer directement l'enthalpie d'activation.

L'équation (4) est donc équivalente à la loi d' ARRHENIUS :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \qquad (8)$$

où
$$\begin{cases} D_0 = f\, a^2\, \bar{\nu}\, \exp\left(\dfrac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) & (9) \\ Q = \Delta H_f + \Delta H_m & (10) \end{cases}$$

I . 1.3. - Influence de la pression.

La différentielle totale exacte de l'enthalpie libre d'un système par rapport à la pression et à la température s'écrit :

$$d\,G = V\,d\,p - S\,d\,T$$

où d'après les propriétés des différentielles totales exactes :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (11)$$

Si l'on considère la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant au saut d'un atome :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T \qquad (12)$$

ΔV est le volume d'activation (notion introduite par NACHTRIEB / 3 /), il représente la variation de volume du cristal qui accompagne un saut de diffusion caractérisé par la variation d'enthalpie libre ΔG.

Comme ΔG, ΔV se décompose en deux parties lorsque la diffusion a lieu par l'intermédiaire d'un défaut :

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m \qquad (13)$$

ΔV_f et ΔV_m sont les variations de volume du cristal correspondant respectivement à la formation et à la migration du défaut.

En utilisant la valeur de ΔG définie par l'équation (4), le volume d'activation est donné par la relation :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -kT\left(\frac{\partial \text{Log } D}{\partial p}\right)_T + kT\left(\frac{\partial \text{Log } f\, a^2\, \bar{\nu}}{\partial p}\right)_T \quad (14)$$

Le volume d'activation peut donc être déterminé expérimentalement en étudiant les variations du coefficient de diffusion en fonction de la pression.

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation (14) est généralement petit par rapport au premier. Si on l'évalue en tenant compte du fait que D est mesuré à la température ambiante et à la pression atmosphérique on obtient / 2 / :

$$\Delta V = -kT\left(\frac{\partial \text{Log } D}{\partial p}\right)_T + kT\,\chi_T\,\gamma_G \quad (15)$$

où χ_T est la compressibilité volumique isotherme.

L'étude des variations du coefficient de diffusion en fonction de la pression, à température constante, permet donc de déterminer la valeur globale du volume d'activation (c'est-à-dire la somme des variations de volume dues à la création et à la migration du défaut qui permet la migration d'un atome) et peut ainsi donner de précieux renseignements sur le mécanisme de diffusion.

Pour les métaux cubiques à faces centrées (Cu, Ag, Au), ΔV varie de 0,7 à 0,9 volume atomique, pour les cubiques centrés (Na et Yb)

de 0,5 à 0,6, alors que pour Be et Al il est de l'ordre de 1,2 volume atomique.

I . 2 - Théorie dynamique.

I.2.1. - Théorie dynamique de RICE.

La théorie des vitesses absolues de réaction a reçu plusieurs critiques importantes. La principale est qu'il est admis l'existence d'un état transitoire (état activé) suffisamment bien défini dont la durée de vie est suffisamment longue pour que la définition des grandeurs thermodynamiques relatives à cet état ait un sens. Or il est raisonnable de penser que la particule qui diffuse passe très peu de temps en position de col, comparé à celui où elle se trouve dans les vallées de potentiel de part et d'autre du col. D'autre part on a considéré le saut atomique comme un processus réversible alors qu'il est essentiellemen t irréversible.

RICE / 4 / analyse le saut atomique dans le cadre d'un modèle " dynamique ".

Pour qu'un atome puisse sauter en un site proche voisin il est nécessaire que son amplitude de vibration le long de la ligne joignant le site initial et le site final soit suffisamment grande pour que la force qui attire l'atome dans le site adjacent soit supérieure à la force de rappel qui tend à le ramener dans sa position initiale.

Deux autres considérations physiques évidentes doivent être satisfaites.

Tout d'abord le saut ne peut se produire que si la direction de

vibration de l'atome se trouve dans un certain angle solide autour de celle qui joint les deux sites. Ensuite il est nécessaire que les atomes qui font normalement obstacle au saut s'écartent suffisamment de leur site et produisent une expansion locale du réseau suffisamment importante pour permettre le passage de l'atome.

La probabilité de saut est donc égale à la probabilité d'une configuration dans laquelle l'atome a une amplitude de vibration critique convenablement orientée et où les atomes voisins présentent des positions favorables au saut.

L'expression de la probabilité de saut est alors :

$$w = \bar{\nu} \exp \left(\frac{- U_0 + \sum_i U_i + \sum_{k>l} W_{kl}}{kT} \right) \qquad (16)$$

où $\bar{\nu}$ est une fréquence moyenne pondérée, U_0 est l'énergie requise pour que l'atome diffusant atteigne l'amplitude de vibration critique le long de la ligne joignant le site initial et le site final, les U_i sont les énergies requises pour que les atomes voisins s'écartent de leur position d'équilibre et les W_{kl} sont les potentiels d'intéraction entre les atomes k et l.

Cette expression ressemble à celle calculée par la théorie des vitesses absolues de réaction, mais il faut noter que les termes figurant dans l'exponentielle sont ici des énergies potentielles et non plus des enthalpies libres. Il est alors possible de calculer un volume d'activation mais celui-ci n'a pas une signification physique simple . RICE et NACHTRIEB / 5 / ont cependant montré que le coefficient de diffusion varie sensiblement exponentiellement avec la pression :

$$W_{kl}(p) = W_{kl}(p=0) + Cp \qquad (17)$$

où C est une constante et deux expressions analogues pour U_0 (p) et U_i (p).

On en déduit d'après l'équation (16) que :

$$\frac{\partial \text{Log } w}{\partial p} = \frac{C^{te}}{kT} \qquad (18)$$

Le coefficient de diffusion varie donc exponentiellement avec la pression comme le prévoit également la théorie de l'état activé. La constante qui apparaît dans l'équation (18) a les dimensions d'un volume mais n'a pas un sens physique clair. Notamment elle ne peut être reliée au volume de migration comme dans la théorie des vitesses absolues de réaction.

I . 2.2.- Théorie dynamique de FLYNN.

La théorie de RICE repose sur le modèle harmonique, or négliger les forces anharmoniques revient à ne pas tenir compte de la dilatation thermique ou de la variation de la fréquence de saut avec la pression. FLYNN / 6 / traite des déplacements atomiques qui sont à l'origine de la migration comme une superposition de phonons dans le cristal harmonique. Chaque phonon déplace un atome mobile vers le point col. Puisque les phases des phonons sont distribuées au hasard il se peut qu'à un certain moment les déplacements coïncident de telle façon qu'un saut atomique ait lieu.

Il choisit d'abord une coordonnée réactionnelle x sur des bases physiques et exprime les fluctuations de cette coordonnée en termes de phonons.

Les forces répulsives à courte distance entre l'atome qui migre et certains de ses voisins doivent dominer la dynamique de la configuration correspondant au moment où l'atome se trouve en position de col. Ces forces doivent être mises en valeur par un choix correct de la coordonnée réactionnelle. De plus le critère d'accomplissement d'un saut est intimement lié à la position de l'atome qui saute par rapport à ses voisins qui font obstacle au saut. Il choisit donc comme coordonnée réactionnelle :

$$x = \left(u_d - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} u_n \right) . \bar{x} \qquad (19)$$

où u_d est un vecteur qui détermine la position de l'atome qui diffuse, u_n la position du voisin n le long du saut et $\bar{x}$ le vecteur unité suivant la direction du saut. $\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} u_n$ définit le point col comme le centre de gravité de ces N voisins.

FLYNN suppose alors que le saut a lieu lorsque la coordonnée réactionnelle dépasse une valeur critique q . Les calculs sont menés dans l'approximation harmonique et les expressions finales contiennent q .

Quand le spectre de phonons est traité dans l'approximation de DEBYE on peut obtenir la probabilité de saut w en fonction des constantes élastiques :

$$w = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \nu_D \exp \left\{ - \frac{15\ \Omega\ \delta^2}{6\ \epsilon_l / (\lambda + 2\mu) + 4\ \epsilon_t / \mu} \right\} \qquad (20)$$

où ν_D est la fréquence de DEBYE moyenne obtenue à partir des mesures de chaleurs spécifiques, ϵ_l et ϵ_t sont les énergies de vibration par atome respectivement dans les modes longitudinaux et dans chaque polarisation des modes transversaux du spectre de phonons λ et μ sont les deux coefficients de LAME, Ω est le volume atomique et $\delta^2 = q^2/s^2$ (s est approximativement égal à la moitié de la longueur du saut).

A haute température on a :

$$\epsilon_l = \epsilon_t = kT \tag{21}$$

et l'expression de w se simplifie :

$$w = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \nu_D \exp\left(\frac{-c\,\Omega\,\delta^2}{kT}\right) \tag{22}$$

où c est une constante élastique moyenne :

$$c = \frac{15\ (\lambda + 2\mu)}{2\ (2\lambda + 7\mu)} \tag{23}$$

En fait pour les métaux cubiques qui sont anisotropes vis à vis de l'élasticité, c est calculé à partir de la formule suivante :

$$\frac{15}{2c} = \frac{3}{c_{11}} + \frac{2}{c_{11} - c_{12}} + \frac{1}{c_{44}} \tag{24}$$

la quantité $g = c\,\Omega\,\delta^2$ (25)

joue le rôle de l'enthalpie libre de migration.

En confrontant sa théorie avec les grandeurs expérimentales, FLYNN a constaté que l'accord était le meilleur en prenant : $\delta^2 = 0{,}104$ pour les métaux cubiques à faces centrées, 0,08 pour les cubiques centrés et 0,087 pour les cubiques diamants. La grandeur critique q est donc une fraction constante de la longueur de saut pour tous les matériaux monoatomiques ayant la même structure cristalline. q est environ égale à 30% de la distance séparant l'atome qui migre de sa position d'équilibre au point col, ce qui est faible.

De la variation de g en fonction de la température on peut évaluer l'entropie et l'enthalpie de migration :

$$g(T) = g(O) + T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \qquad (26)$$

et il en résulte :

$$\Delta H_m = g(T) - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = g(O) \qquad (27)$$

et

$$\Delta S_m = \frac{-1}{g(O)} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \cdot \Delta H_m \qquad (28)$$

L'équation (28) est quasiment la relation empirique de ZENER / 7 / donnant ΔS_m

$$\Delta S_m = - \Delta H_m \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \qquad (29)$$

car la dérivée de g dépend principalement de $(\partial c / \partial T)_p$ et c est fonction surtout du module de cisaillement μ .

FLYNN émet aussi l'hypothèse que les courbures du graphe d' ARRHENIUS pour certains métaux sont dues à des variations non linéaires des constantes élastiques avec la température. L'enthalpie de formation varie aussi avec les constantes élastiques, mais il montre que sa variation est trois fois moindre que celle de l'enthalpie de migration.

Du point de vue de la théorie, le changement de volume du cristal est nul au cours d'un saut de diffusion, puisque le déplacement atomique n'est qu'une coïncidence de phase entre les phonons. Seules les variations des constantes élastiques en fonction de la pression, nous renseigneront sur

la migration, le volume d'activation pour la migration est donc :

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = \left(C^p - \chi_T\right) g(O) \qquad (30)$$

où $C^p = \frac{1}{c(O)} \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T$ et $\chi_T = -\frac{1}{\Omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial p}\right)_T$

FLYNN insiste sur le fait que le volume d'activation total n'est pas nécessairement lié à un volume physique. Il fait remarquer que ΔV_m n'est pas nécessairement positif car pour des cristaux très compressibles on peut avoir $\chi_T > C^p$. D'autre part dans le cas par exemple où la diffusion se produit par l'intermédiaire de plusieurs défauts réticulaires le volume d'activation ne peut plus se décomposer en une partie due à la formation des défauts et en une autre due à leur migration.

I . 3 - Corrélation fusion-diffusion.

I.3.1. - Généralités.

De nombreux auteurs ont donné des relations semi-empiriques reliant les paramètres de diffusion (enthalpies de formation de défauts, énergie d'activation, volume d'activation) aux paramètres de fusion (température de fusion, enthalpie de fusion, variation de volume à la fusion).

BRAUNE / 8 / compara l'amplitude critique nécessaire pour qu'il y ait un saut de diffusion à l'amplitude de vibration critique nécessaire pour qu'il y ait fusion dans la théorie de LINDEMANN et il arriva à une expression de la forme : $Q = 3 b^2 R T_f$ où R et T_f (en ^oK) ont leur

signification habituelle et où b dépend de la polarisabilité et du rayon de l'atome (il est peu différent de 2 pour quelques métaux). Indépendamment VAN LIEMPT / 9 / obtint une expression similaire. Un peu plus tard / 10 / il donna la relation bien connue :

$$Q = 34\, T_f \ (\text{cal/mole}) \qquad (31)$$

A cette époque les résultats disponibles s'accordaient plutôt mieux avec : $Q = 32 T_f$.

NACHTRIEB et al./ 3 / proposèrent une autre relation importante :

$$Q = 16{,}5\ L_f \ (\text{cal/mole}) \qquad (32)$$

où L_f est l'enthalpie de fusion.

DIENES / 11 / de son côté, relia le facteur de fréquence D_o de l'équation (8) au rapport Q/T_f et émit l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion par fusion locale voisin de celui suggéré un peu plus tard par NACHTRIEB et HANDLER / 12 / sous le nom de " relaxion ".

NACHTRIEB et ses collaborateurs / 5 / / 13 / proposèrent une loi selon laquelle le coefficient d'autodiffusion ne dépendrait de la température et de la pression que par l'intermédiaire d'une température réduite T/T_f ou T_f représente la température de fusion à la pression considérée. Ils en déduisirent une équation reliant le volume d'activation, les enthalpies d'activation et de fusion et la variation de volume à la fusion.

SHERBY / 14 / exprima l'énergie d'activation en fonction de la température de fusion en tenant compte de la structure cristalline et de valence : $Q = RT_f\ (k_o + \quad v)$ (33)

où k_o dépend de la structure (14 pour les métaux cubiques centrés, 16 pour les hexagonaux compacts, 17 pour les cubiques à faces centrées et 20 pour les cubiques diamants), $\alpha = 1$ et v est la valence.

LE CLAIRE / 15 / utilisa plutôt $\alpha = 1,5$.

En supposant que D_o, k_o et v ne variaient pas avec la pression SHERBY obtint / 16 / :

$$\Delta V = R\ (k_o + v)\ \frac{dT_f}{dp} = R\ (k_o + v)\ \frac{\chi\ \Omega}{\Delta S_m} \qquad (34)$$

où χ est la variation de volume à la fusion exprimée en fraction de volume molaire et Ω le volume molaire. De plus, il abonda dans le sens d'un mécanisme de diffusion utilisant le " relaxion " de NACHTRIEB et HANDLER / 12 /.

MEHL et ses collaborateurs / 17 / donnèrent une expression de l'enthalpie de formation des lacunes ΔH_f en fonction de l'enthalpie de fusion L_f et de la variation de volume à la fusion $\Delta V / V$:

$$\Delta H_f = 0,40\ \frac{V L_f}{\Delta V}\ \text{(en k cal/mole)} \qquad (35)$$

GIBBS / 18 / essaya de justifier théoriquement les relations données par NACHTRIEB / 13 / et MEHL / 17 / en supposant simplement que la fusion se produit pour une concentration critique de lacunes. Il montra que l'enthalpie libre d'activation ΔG était sensiblement proportionnelle à la température de fusion, avec une constante de proportionnalité égale à 27,9 pour les métaux cubiques à faces centrées et à 22,6 pour les cubiques centrés.

LANGE / 19 / mit en évidence le même genre de corrélation et

déduisit de mesures de coefficients de diffusion dans les liquides que la fréquence de sauts des lacunes dans les métaux liquides est du même ordre de grandeur que la fréquence de DEBYE.

MUKHERJEE / 20 / / 21 / trouva une équation reliant l'enthalpie de formation d'une lacune ΔH_f à la température de DEBYE ν_D dans le cas des métaux à structures compactes :

$$\theta_D = C_1 \left(\Delta H_f / M V^{2/3} \right)^{1/2} \qquad (36)$$

où ΔH_f est exprimée en cal/atome-gramme et $C_1 = 34,3$

En utilisant la loi de LINDEMANN / 22 / :

$$\theta_D = C_2 \left(T_f / M V^{2/3} \right)^{1/2} \qquad (37)$$

il en déduit l'enthalpie de formation d'une lacune en fonction de la température de fusion (exprimée en ^{o}k)

$$\Delta H_f = \left(C_2 / C_1 \right)^2 T_f \qquad (38)$$

NEUMANN / 23 / étendit les calculs de MUKHERJEE / 20 / et donna des relations identiques aux équations (36) et (38) correspondant à l'enthalpie de migration d'une lacune d'une part et à l'énergie d'activation pour l'autodiffusion d'autre part.

Enfin FLYNN (Réf. 6 p. 786) rappelle le résultat de la théorie de la fusion de LEIBFRIED / 48 / : $\mu \Omega / kT_f = 24$ (où μ est le module de cisaillement et Ω le volume atomique). Cette relation confrontée à l'équation (25) $\Delta H_m = c \ \Omega \ \delta^2$ en supposant que $c \simeq \mu$, donne $\Delta H_m / T_f = C^{te}$.

I.3.2. - Corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB.

NACHTRIEB et ses collaborateurs / 5 / / 13 / ont remarqué que le coefficient d'autodiffusion ne dépendait en fait que de la température réduite T / T_f où T_f représente la température de fusion à la pression p . Le logarithme du coefficient d'autodiffusion doit varier linéairement avec ζ l'inverse de la température réduite et la pression n'intervient que par son effet sur la température de fusion.

c'est-à-dire : $$D\ (T,p) = D_o \exp\left(\frac{-bT_f}{T}\right) \qquad (39)$$

Alors D étant fonction de la seule variable ζ , sa dérivée par rapport à ζ est unique. Elle peut s'écrire sous deux formes différentes suivant que l'on se place à température constante ou à pression constante :

$$\left(\frac{\partial \text{Log } D}{\partial\left(\frac{T_f}{T}\right)}\right)_T = \left(\frac{\partial \text{Log } D}{\partial\left(\frac{T_f}{T}\right)}\right)_p = \left(\frac{\partial \text{Log } D}{\partial\left(\frac{T_f}{T}\right)}\right)_{p=O} = -b \qquad (40)$$

soit $$\frac{\Delta V}{R} \times \frac{dp}{dT_f} = \frac{\Delta H\ (p)}{RT_f} = \frac{\Delta H\ (O)}{RT_f^{\,o}} \qquad (41)$$

en considérant les grandeurs molaires .

On obtient alors la corrélation fusion-diffusion bien connue :

$$\Delta V = \frac{\Delta H\ (O)}{T_f^{\,o}} \cdot \frac{dT_f}{dp} = \Delta H\ (O) \cdot \frac{\Delta V_f}{L_f} \qquad (42)$$

où ΔV_f est la variation de volume à la fusion.

Il est évident que ces équations ne sont valides que si le volume

d'activation ΔV est indépendant de la température. Cependant, on peut faire apparaître plus clairement les critères de validité de cette loi en utilisant une approche différente.

Si l'on considère que le coefficient d'autodiffusion est une fonction des deux variables T et p : $D = f(T, p)$ on peut écrire :

$$d \log D = \left(\frac{\partial \log D}{\partial (1/T)}\right)_p d\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\partial \log D}{\partial p}\right)_T dp \qquad (43)$$

En faisant intervenir ζ dans l'équation (43) et en prenant la dérivée de Log D par rapport à ζ on obtient :

$$\frac{d \log D}{d\zeta} = \left(\frac{\partial \log D}{\partial (1/T)}\right)_{T_f} \cdot \left(\frac{1}{T_f}\right)_{T_f} - \left(\frac{\Delta V}{RT}\right) \frac{dp}{d\zeta} \qquad (44)$$

Si l'on fait l'approximation suivante :

$$T_f = T_f^o + \frac{dT_f}{dp} \cdot p \qquad (45)$$

où T_f^o est la température de fusion à la pression atmosphérique, alors, en écrivant le premier terme du membre de droite de l'équation (44) pour $T_f = T_f^o$ et en transformant le second grâce à l'équation (45) il vient :

$$\frac{d \log D}{d\zeta} = \frac{1}{RT_f^o} \left\{ \Delta H\ (0) - T_f^o \frac{\Delta V}{dT_f/dp} \right\}_T \qquad (46)$$

ΔV dépend de la température et dT_f/dp de la pression mais on constate expérimentalement que leur rapport demeure généralement petit et au premier ordre $d \log D/d\zeta$ est constant.

Cependant en toute rigueur, pour que les équations (40) soient

vérifiées il faut que $d T_f / d p = C^{te}$ et $d (\Delta V) / d T = 0$

a) $d T_f / d p = C^{te}$

C'est ce que l'on observe pour des pressions relativement faibles (10 à 20 k bars).

Mais RAPOPORT / 24 / a montré que dans certaines conditions les équations (40) et (42) sont également valables lorsque la courbe de fusion n'est plus rectiligne et suit l'équation de SIMON / 25 / / 26 / :

$$p = A \left(T_f / T_f^o\right)^c - 1 \qquad (47)$$

où A et c sont les paramètres de SIMON, T_f et T_f^o les températures de fusion respectivement à la pression p et à la pression atmosphérique.

En dérivant les deux membres de l'équation (47) par rapport à T et en utilisant la relation de CLAPEYRON à $T = T_f^o$ il obtient :

$$A c = L_f / \Delta V_f \qquad (48)$$

où L_f est la chaleur latente de fusion et ΔV_f la variation de volume à la fusion.

Ensuite si l'on ne retient que le terme linéaire du développement en série de $\left(T_f / T_f^o\right)^c$, la valeur ainsi obtenue pour p (dans 47) introduite dans l'expression du coefficient de diffusion sous pression donne :

$$\log D = \log D_o - \frac{\Delta H - A c \Delta V}{R T} - \left(\frac{A c \Delta V}{R T_f^o}\right) \frac{T_f}{T} \qquad (49.a)$$

et dans le cas où $\Delta H = A_c \Delta V$ (49.b)

et où $d(\Delta V)/dT = 0$, on aboutit aux équations (40). D'autre part si l'on compare les relations (49.b) et (48) on retrouve la corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB de (42).

L'équation (49.b) est bien vérifiée pour de nombreux métaux pour lesquels on connaît à la fois le volume d'activation et la courbe de fusion comme le plomb, le sodium, l'étain, le lithium et l'argent.

b) $d(\Delta V)/dT = 0$

L'autre condition est que le volume d'activation soit indépendant de la température. Autrement dit l'entropie d'activation ΔS ne doit pas varier avec la pression, car ces deux grandeurs sont reliées par l'équation thermodynamique suivante :

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T \qquad (50)$$

Comme l'a fait remarquer NACHTRIEB / 27 / on peut faire apparaître plus clairement l'importance de cette deuxième condition en déduisant la corrélation fusion-diffusion (42) de l'équation (39).

A l'aide de l'équation (15) et en remarquant que : $b = \frac{\Delta H}{R T_f}$ on peut écrire en considérant les valeurs molaires :

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{R T} + \chi_T \gamma_G = \frac{-\Delta H}{R T_f} \cdot \frac{d T_f}{d p} \cdot \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \log D_o}{\partial p}\right)_T \qquad (51)$$

or

$$\left(\frac{\partial \log D_o}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \log v}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{R}\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T = \chi_T \gamma_G + \frac{1}{R}\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T \quad (52)$$

en se rappelant / 2 / que les mesures de D sont faites à température ambiante et à pression atmosphérique.

En faisant intervenir l'expression (52) dans (51) et en utilisant la loi de CLAPEYRON on obtient finalement :

$$\Delta V = \Delta H \cdot \frac{\Delta V_f}{L_f} - T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T \quad (53)$$

la corrélation fusion-diffusion exprimée par les équations (39) et (42) n'est qu'une approximation. Elle est généralement bien vérifiée comme par exemple pour le plomb, l'or, l'étain, le phosphore, le plutonium ϵ , le cérium δ et γ , l'ytterbium γ . L'accord n'est pas toujours quantitatif (équation 42) mais le logarithme du coefficient d'autodiffusion varie linéairement en fonction de T_f / T. La corrélation n'est pas vérifiée pour le zinc / 28 / et le cadmium / 29 / car pour ces deux métaux l'entropie d'activation varie rapidement avec la pression.

Dans le cas des alliages binaires argent-palladium / 30 / / 31 / et plomb-thallium / 32 / on a observé à la pression atmosphérique une loi semblable à celle décrite par l'équation / 39 / :

$$D(X, p) = A \exp\left(\frac{-B T_f (X, p)}{T}\right) \quad (54)$$

où $D(X, p)$ est le coefficient de diffusion de l'atome solvant à une concentration de soluté X, à la pression p, $T_f (X, p)$ est le point de fusion

de cette solution, A et B sont les constantes d'autodiffusion du solvant pur sous une atmosphère.

I . 4 - Relation entre le volume d'activation et l'enthalpie d'activation.

ZENER / 7 / a déterminé le volume d'activation à partir des propriétés macroscopiques d'un milieu continu.

Le volume d'activation est défini par :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T \tag{12}$$

et :

$$\Delta V = \Delta G \left(\frac{\partial \text{Log } \Delta G}{\partial p}\right)_T \tag{55}$$

Si l'on suppose comme l'a fait ZENER que ΔG est proportionnelle au module de cisaillement μ et au volume atomique V on peut écrire :

$$\Delta V = \Delta G \left(\left(\frac{\partial \text{Log } \mu}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \text{Log } V}{\partial p}\right)_T \right) \tag{56}$$

$$\Delta V = - \Delta G \, \chi_T \left(\left(\frac{\partial \text{Log } \mu}{\partial \text{Log } V}\right)_T + 1 \right) \tag{57}$$

Si l'on suppose en première approximation que le coefficient de POISSON σ est indépendant de la pression et donc que la compressibilité χ_T est inversement proportionnelle au module de cisaillement il vient :

$$\Delta V = \Delta G \, \chi_T \left(\left(\frac{\partial \log \chi_T}{\partial \log V} \right)_T - 1 \right) \tag{58}$$

or la constante de GRÜNEISEN γ_G s'écrit :

$$\gamma_G = - \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log \chi_T}{\partial \log V} \right)_T \tag{59}$$

d'où la relation de ZENER :

$$\Delta V = 2 \, \Delta G \, \chi_T \left(\gamma_G - \frac{1}{3} \right) \tag{60}$$

Compte tenu de la loi de LINDEMANN / 22 / l'expression (59) de la constante de GRÜNEISEN devient :

$$\gamma_G = \frac{1}{3} + \frac{1}{2 \chi_T} \cdot \frac{\partial \log T_f}{\partial p} \tag{61}$$

et la formule (60) peut s'écrire alors :

$$\Delta V = \Delta G \, \frac{\partial \log T_f}{\partial p} \tag{62}$$

L'équation (62) est justement la corrélation de NACHTRIEB (équation (42)) dans laquelle l'enthalpie ΔH est remplacée par l'enthalpie libre ΔG. Cette dernière formule est à rapprocher également de l'expression modifiée (équation (53)) de la corrélation de NACHTRIEB car toutes les deux font intervenir un terme entropique.

Enfin si l'on suppose que $\Delta G \simeq \Delta H$ et si l'on remarque que pour les métaux normaux on a : $2 \left(\gamma_G - \frac{1}{3} \right) \simeq 4$ on obtient la relation empirique proposée par KEYES / 32 / :

$$\Delta V = 4 \, \chi_T \, \Delta H \tag{63}$$

I . 5 - Mécanismes de diffusion.

I.5.1. - Diffusion par lacunes.

Les atomes proches voisins d'une lacune peuvent sauter dans ce site vacant. Chaque atome peut ainsi migrer à travers le cristal par une série d'échanges avec les lacunes rencontrées. Les termes d'entropie et d'enthalpie figurant dans l'équation (4) se rapportent alors à une lacune. Le mécanisme lacunaire est celui qui gouverne la diffusion dans la plupart des métaux purs et dans les solutions solides de substitution.

I.5.2. - Diffusion par bilacunes.

Lorsqu'il existe une énergie de liaison entre les lacunes, une fraction de celles-ci s'associe sous forme de bilacunes. Le coefficient de diffusion des bilacunes s'exprime alors sous la forme :

$$D^B = f^B a^2 \bar{\nu}^B \exp\left(\frac{\Delta S^B}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^B}{kT}\right) \quad (64)$$

$$\text{soit } D^B = D_o^B \exp\left(\frac{-\Delta H^B}{kT}\right) \quad (65)$$

où chaque terme a la même signification que dans les équations (4) et (8) et où l'indice B fait référence aux bilacunes.

L'enthalpie d'activation ΔH^B peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie de formation des monolacunes ΔH_f^L :

$$\Delta H^B = \Delta H_f^B + \Delta H_m^B \quad (66)$$

$$\Delta H^B = 2\,\Delta H_f^L + \Delta H_m^B - \Delta H_o \quad (67)$$

où ΔH_o est l'enthalpie de liaison des bilacunes.

La différence entre l'énergie d'activation des bilacunes ΔH^B et celle des monolacunes ΔH^L est égale à :

$$\Delta H^B - \Delta H^L = \Delta H_f^L + \Delta H_m^B - \Delta H_m^L - \Delta H_o \qquad (68)$$

L'enthalpie de migration des bilacunes est plus faible que celle des monolacunes mais on a généralement $\Delta H_o + \Delta H_m^L - \Delta H_m^B < \Delta H_f^L$, $\Delta H^B > \Delta H^L$ et la contribution des bilacunes à la diffusion ne peut apparaître qu'à haute température.

I.5.3. - Diffusion interstitielle directe.

Un atome peut diffuser en passant en position interstitielle et en migrant alors de site interstitiel en site interstitiel. L'enthalpie de migration est assez faible, mais le coefficient de diffusion est généralement limité par une enthalpie de formation élevée. Pour cette raison le mécanisme interstitiel direct est celui qui domine dans la diffusion des petits atomes (H, C, O et N) dans les métaux avec lesquels ils forment généralement des solutions solides interstitielles. On le rencontre aussi dans la diffusion des métaux nobles dans le plomb, l'étain, l'indium, le thallium, le sodium et le potassium.

I.5.4. - Diffusion interstitielle indirecte.

L'atome qui est passé en position interstitielle peut pousser un atome proche voisin occupant un site " normal " du réseau en un site

interstitiel et occuper à son tour ce même site " normal ". Comme pour le mécanisme interstitiel direct l'enthalpie de migration doit être faible. L'enthalpie de formation peut souvent être abaissée en faisant appel aux interstitiels dissociés. Cependant le facteur de corrélation n'est plus égal à 1 comme pour le mécanisme interstitiel direct. Pour une diffusion interstitielle colinéaire, par exemple, on a $f = 0,8$ / 34 /.

CORNET / 35 / et LANGUILLE / 96 / ont invoqué ce type de mécanisme pour expliquer les résultats d'autodiffusion sous pression, respectivement dans le Pu ϵ et dans le Ce δ .

I.5.5. - Crowdion.

Le crowdion est un interstitiel étendu / 37 / ou dissocié suivant une rangée dense où $n + 1$ atomes ont pris la place occupée normalement par n atomes. Son enthalpie de formation est voisine et légèrement supérieure à celle d'un interstitiel centré / 38 / / 39 / / 40 /. En revanche son enthalpie de migration peut être très faible puisqu'il peut se déplacer grâce à un petit mouvement de chaque atome, le premier revenant en un site normal du réseau, tandis que le dernier repousse légèrement de son site l'atome suivant dans la rangée. On est alors en présence d'un mécanisme très corrélé et le facteur de corrélation est très faible. SEEGER / 41 / a montré que l'autodiffusion dans le cuivre à très basse température (environ 50 K) met en jeu des crowdions.

I.5.6. - Relaxion.

Ce type de défaut a été introduit par NACHTRIEB et HANDLER / 12 /. Au voisinage d'une lacune très relaxée il n'y aurait plus de structure

cristalline définie. Elle serait comparable à un petit volume liquide comprenant environ 12 à 14 atomes. la migration de ce " relaxion " aurait lieu par un processus analogue à une fusion et solidification locale en ses bords. NACHTRIEB et HANDLER attribuent au relaxion une enthalpie de formation d'environ 12 à 14 L_f (L_f est l'enthalpie de fusion) et une enthalpie de migration voisine de 2,5 - 4,5 L_f, et expliquent ainsi la relation empirique trouvée par eux entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de fusion :

$$\Delta H = 16,5\ L_f \qquad (32)$$

Dans sa forme initiale ce mécanisme ne semble pas pouvoir rendre convenablement compte de la diffusion dans les solides cristallins. Notamment comme l'ont fait remarquer ROTHMAN et MUNDY / 42 /, il s'oppose totalement aux résultats de mesures d'effet isotopique qui démontrent que le nombre d'atomes prenant part à un saut de diffusion ne peut excéder un dans les métaux compacts et deux dans les métaux cubiques centrés.

I.5.7. - Mécanisme dissociatif.

Pour expliquer la diffusion ultra-rapide du cuivre dans le germanium / 43 /, FRANK et TURNBULL / 44 / ont proposé un mécanisme dissociatif. Ils ont supposé que le cuivre diffuse simultanément par un mécanisme interstitiel avec un coefficient de diffusion D_I et par un mécanisme lacunaire avec un coefficient de diffusion D_S. Le coefficient d'hétérodiffusion global observé D peut alors s'écrire :

$$D = \frac{C_I}{C_I + C_S} D_I + \frac{C_S}{C_I + C_S} D_S \qquad (69)$$

où C_I et C_S sont les concentrations respectives d'atomes d'impuretés en insertion et en substitution. Lorsque C_I est un peu inférieur, du même ordre de grandeur ou supérieur à C_S et si $D_I \gg D_S$ le mécanisme interstitiel va être prépondérant comme par exemple lors de l'hétérodiffusion du cuivre dans le plomb / 45 / (Voir Annexe I). En revanche si $C_I \ll C_S$ et si D_I n'est pas assez grand par rapport à D_S on aura $C_I D_I \ll C_S D_S$. On n'observera alors que la diffusion par lacunes (Voir Annexe II).

I.5.8. - Diffusion le long des dislocations et des sous-joints.

La région de " mauvais cristal " située le long d'une dislocation peut favoriser la diffusion. Il en est de même des sous-joints de flexion qui sont constitués d'une ou deux familles de dislocations coins. Les dislocations et les sous-joints constituent ce qu'on appelle des " courts-circuits " de diffusion. C'est à basse température que leur influence sera la plus grande.

Lorsque la diffusion se fait par l'intermédiaire de ces courts-circuits, HART / 46 / a montré que le coefficient de diffusion D effectivement mesuré peut s'écrire :

$$D = g D_d + (1 - g) D_V \qquad (70)$$

où D_V est le coefficient de diffusion en volume réel dans le métal sans dislocations.

D_d est le coefficient de diffusion le long des dislocations défini par :

$$D_d = \bar{l}^2 / 2\tau$$

où $\overline{l}^2$ est la projection suivant la direction de diffusion du parcours quadratique moyen effectué par l'atome le long de la dislocation pendant un temps moyen de séjour sur la dislocation τ .

g est la fraction de temps passée par un atome sur une dislocation (ou bien la fraction des atomes qui sont sur les dislocations).

JEFFERY / 47 / a donné une expression du volume d'activation ΔV correspondant à ce mécanisme, tenant compte du fait que $D_d >> D_v$:

$$\Delta V = \frac{D_v}{D} \Delta V_v + g \frac{D_d}{D} \Delta V_d - RT\, g \frac{D_d}{D} \frac{\partial \text{Log } g}{\partial p} \qquad (71)$$

où ΔV_v et ΔV_d sont les volumes d'activation se rapportant respectivement à la diffusion en volume et le long des dislocations.

I.5.9. - Diffusion aux joints de grains.

Il est évident que la diffusion est plus facile dans les régions désordonnées qui constituent les joints de grains que dans le cristal " normal ". Comme pour les dislocations leur influence se fera le plus sentir à basse température.

CHAPITRE II

ANOMALIES DE DIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES ET CUBIQUES A FACES CENTREES

II . 1 - Critères de normalité .

Les paramètres de diffusion dans la plupart des systèmes métalliques étudiés à ce jour obéissent à un certain nombre de règles :

a) la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température est décrite par la loi d' ARRHENIUS :

$$D = D_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad (8)$$

D_o et Q étant indépendants de la température. Cela implique que la courbe $\log D = f(1/T)$ est une droite.

b) L'énergie d'activation suit la loi semi-empirique de VAN LIEMPT / 10 / :

$$Q = 34\ T_f \quad \text{(à 10\% près)} \quad \text{(Figure 1)} \qquad (31)$$

et celle de NACHTRIEB / 3 / :

$$Q = 16,5\ L_f \qquad (32)$$

Ces deux équations étant sensiblement équivalentes puisque pour la plupart des métaux l'entropie de fusion (L_f / T_f) est voisine de 2,3 cal / °K / mole / 49 /.

c) Le facteur de fréquence D_o est de l'ordre de l'unité :

$$D_o = 1 \times 10^{\pm 1}\ cm^2 / S \qquad (72)$$

d) Le coefficient d'autodiffusion diminue lorsque la pression augmente, c'est-à-dire que le volume d'activation ΔV est toujours positif.

La diffusion dans un métal sera dite normale lorsque les quatre critères précédents seront observés. On dira donc que ce métal est " normal " du point de vue de la diffusion.

De nombreux travaux expérimentaux ont mis en évidence que la diffusion dans les métaux normaux avait lieu principalement par monolacunes. Parmi ceux-ci figurent les expériences de SIMMONS et BALUFFI / 50 / (mesure de la différence des variations relatives de longueur macroscopique $\Delta L / L$ et de celles du paramètre $\Delta a / a$), qui ont montré que 90 % des défauts présents à l'équilibre dans Cu, Ag, Au et Al étaient des monolacunes.

Des mesures séparées d'enthalpies de formation et de migration (soit par des trempes et recuits de lacunes, soit, dans le cas de l'aluminium,

par des mesures de vitesses d'annihilation de positons / 51 /, cette dernière méthode présentant l'avantage d'être effectuée à l'équilibre) ont vérifié dans le cas du Pt et des quatre métaux déjà cités plus haut / Réf. 1 p. 29 / que leur somme était bien égale à l'enthalpie d'activation trouvée pour l'autodiffusion.

Les résultats de mesures d'effet isotopique donnent $E = f \Delta K$ où f est le facteur de corrélation et ΔK est un terme correctif provenant de la nature coopérative du saut de diffusion / 52 /. ΔK est voisin de 0,8 , 0,9 pour les métaux nobles et l'aluminium ce qui est conforme aux calculs d' ACHAR / 53 / effectués en supposant un mécanisme lacunaire.

Enfin un volume d'activation de l'ordre d'un volume atomique (Ag, Cu, Au, Al, Réf. 1 p. 828) renforçait l'hypothèse d'une diffusion par monolacunes (Tableau III).

Comme on peut le remarquer, les vérifications expérimentales étaient surtout disponibles pour les métaux cubiques à faces centrées mais on a étendu leurs conclusions à tous les métaux normaux.

Jusqu'à ces dernières années l'équation 8 était donc une bonne représentation des résultats dans la majorité des solides, que ce soit pour l'autodiffusion ou l'hétérodiffusion. Les exceptions étaient rares. Cependant, l'affinement des mesures a fait apparaître que pour l'autodiffusion de presque tous les métaux, il existe une légère déviation positive à la loi d' ARRHENIUS dans le domaine de température proche du point de fusion (entre $0,8\, T_f$ et T_f). Cette courbure a été attribuée à l'intervention des bilacunes / 54 // 55 / dont le rôle n'est plus négligeable à haute température comme nous l'avons déjà vu au paragraphe I.5.2 . Ce comportement sera donc considéré comme normal.

II . 2 - Anomalies de diffusion dans les métaux cubiques centrés.

II.2.1. - Métaux cubiques centrés normaux.

Cette classe comprend les métaux de transition des colonnes V a (V, Nb, Ta) et VI a (Cr, Mo, W), de la classification périodique, le fer (α et δ), le thallium β et l'europium. Leurs paramètres de diffusion sont réunis dans le tableau I (Figure 2).

PEART et ASKILL / 56 /, NEUMANN / 57 / et SEEGER / 58 / / 59 / qui ont étudié les mécanismes d'autodiffusion dans les métaux des colonnes V a et VI a s'accordent pour dire que les monolacunes y sont prédominantes à basse température et que les bilacunes commencent à jouer un rôle à partir de $0,8\ T_f$. La participation des bilacunes se traduit par une légère courbure du graphe d' ARRHENIUS pour cinq de ces métaux (Nb, Ta, Cr, Mo, W). La déviation est beaucoup plus grande dans le cas du vanadium / 60 / où le graphe d' ARRHENIUS peut être assimilé à deux droites . De plus ce net changement de pente a lieu pour PEART / 60 / vers 1350°C ($0,74\ T_f$), température sensiblement inférieure à $0,8\ T_f$ et jusqu'à ce qu'on détecte des courbures analogues, bien que plus faibles, dans les autres métaux, le vanadium a été considéré comme anormal.

Cependant, les récentes mesures de PELLEG / 61 / donnent le changement de pente à une température plus élevée : 1640°C ($0,87\ T_f$). L' étude par COLEMAN / 62 / de l'effet isotopique en fonction de la température, du fer dans le vanadium, va dans le sens d'un rôle prépondérant des bilacunes à haute température. SEEGER / 59 / explique la participation des bilacunes, plus importante que dans tout autre métal par la possibilité d'existence de plusieurs configurations de bilacunes possédant des enthalpies de formation comparables, donnant naissance ainsi, à haute température, à une entropie de configuration additionnelle importante.

Le faible effet isotopique mesuré par COLEMAN / 62 / à haute température, n'exclut cependant pas la possibilité d'un mécanisme interstitiel indirect. Les expériences de spectrométrie MÖSSBAUER effectuées par JANOT / 63 / avec notre collaboration, ont montré que déjà à 800°C les atomes de fer pouvaient migrer par un mécanisme interstitiel dans le vanadium (Voir Annexe II).

Les paramètres d'autodiffusion du fer (α et δ), du thallium β et de l'europium sont normaux, ce qui laisserait penser que la diffusion y a bien lieu par monolacunes. Ceci a été confirmé dans le cas du fer par des mesures d'effet isotopique effectuées par PETERSON / 64 / et HEUMANN et IMM / 65 /. PETERSON a trouvé E_δ = 0,34 et E_α = 0,43 (c'est-à-dire ΔK_δ = 0,46 et ΔK_α = 0,59 pour une diffusion par monolacunes). Ces faibles valeurs, difficilement explicables pour un mécanisme lacunaire par la théorie des vitesses absolues de réaction (cette théorie prévoit un ΔK voisin de 1 et donc E voisin de 0,7), sont proches des valeurs calculées par ACHAR / 53 / à partir de la théorie dynamique de FLYNN / 6 / en supposant que la diffusion a lieu par monolacunes. Le faible volume d'activation trouvé par HANNEMAN / 66 / pour un alliage Fe - V en phase α très dilué en vanadium ($\Delta V/V$ = 0,45) est compatible avec un mécanisme par lacunes très relaxées.

II.2.2. - Métaux cubiques centrés anormaux.

Ce groupe comprend les alcalins, les métaux de la colonne IV a (Tiβ, Zrβ, Hfβ) de la classification périodique, l'uranium γ, le plutonium ϵ et les terres rares suivantes : le cérium δ, le praséodyme β, le lanthane γ, l'ytterbium γ et le gadolinium β.

II.2.2.1. - Les alcalins.

Les mesures les plus récentes d'autodiffusion dans le sodium / 67 / et dans le potassium / 68 / laissent apparaître une courbure régulière du graphe d' ARRHENIUS. On n'a pas observé de courbure pour l'autodiffusion du lithium étudiée par radiotraceurs entre 35 et 170°C) / 69 /. Cependant il faut noter que les résultats les plus fiables obtenus par RMN / 70 / entre 80 et 110°C montrent une énergie d'activation plus faible (11,8 kcal) que celle donnée par radiotraceurs (12,8 kcal / 69 /). D'autre part dans le cas du lithium, toute courbure provenant de l'existence de plusieurs mécanismes risque d'être masquée par des effets quantiques dûs à la température de DEBYE élevée (62°C) par rapport à la température des traitements de diffusion.

L'autodiffusion dans le sodium a été analysée très soigneusement par différents auteurs / 67 // 71 // 72 /, cependant aucune conclusion définitive n'a pu être tirée. Il semble qu'il soit nécessaire de faire appel à la superposition de trois mécanismes différents pour concilier :

a) un faible effet isotopique qui diminue d'abord lentement lorsque la température augmente jusqu'à environ 84°C puis plus rapidement jusqu'au point de fusion / 67 /,

b) un volume d'activation $\Delta V/V$ égal à 0,3 pour le mécanisme prépondérant à basse température et à 0,7 pour le mécanisme de haute température / 67 /. Un mécanisme par interstitiels dissociés serait prédominant à basse température (15°C), par rapport au mécanisme lacunaire, puis leur importance relative s'inverserait et à haute température (84°C) s'ajouterait une contribution importante des bilacunes.

GILDER/ 98 / sans rejeter la possibilité d'une superposition de

plusieurs mécanismes, montre qu'on peut expliquer les courbures des graphes d' ARRHENIUS en envisageant un mécanisme monolacunaire unique dont l'enthalpie et l'entropie d'activation varient avec la température. On peut caractériser la courbure du graphe par la " chaleur spécifique d'activation " à pression constante ΔC_p.

avec : $$\Delta C_p = (\partial \Delta H / \partial T)_p \qquad (73)$$

et sa valeur moyenne : $$< \Delta C_p > = (T_h - T_b)^{-1} (\Delta H_h - \Delta H_b) \qquad (74)$$

où ΔH_h et ΔH_b sont les enthalpies d'activation effectivement mesurées à haute température (T_h) et à basse température (T_b).

Pour une lacune activée GILDER / 98 / montre qu'on a :

$$\Delta C_p \cong T \beta_o (\Delta V_l / \Omega_o) \gamma_G C_v \left(\frac{2\beta_l}{\beta_o} - \frac{\chi_l}{\chi_o} \right) \qquad (75)$$

où β_o est le coefficient de dilatation volumique du réseau, ΔV_l le volume d'activation de la lacune, Ω_o le volume atomique, γ_G la constante de GRÜNEISEN, C_v la chaleur spécifique à volume constant du réseau parfait, χ_o la compressibilité isotherme du réseau, β_l et χ_l sont respectivement le coefficient de dilatation volumique et la compressibilité isotherme de la lacune activée :

$$\beta_l = \frac{1}{\Delta V_l} \left(\frac{\partial \Delta V_l}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad \chi_l = - \frac{1}{\Delta V_l} \left(\frac{\partial \Delta V_l}{\partial p} \right)_T \qquad (76)$$

D'autres auteurs / 107// 108 // 109 / avaient déjà eu l'idée d'évaluer la variation de l'enthalpie d'activation avec la température, mais ils avaient supposé $\beta_l \simeq \beta_o$ et $\chi_l \simeq \chi_o$ et ils obtenaient pour un

mécanisme monolacunaire : $\Delta C_p \leqslant 0{,}5\,R$ où R est la constante des gaz parfaits.

Cette limitation interdit l'interprétation des graphes d' ARRHENIUS du sodium et du potassium en invoquant uniquement une diffusion par monolacunes avec une enthalpie d'activation dépendant de la température. En effet pour ces deux métaux on trouve que $\langle \Delta C_p \rangle$ est de l'ordre de 10 R.

Il n'en est plus de même si $\beta_l \neq \beta_o$. GILDER lors de son étude de l'autodiffusion sous pression du zinc / 110 // 28 / et ensuite du cadmium / 29 / mit en évidence que pour ces métaux on avait :

$$\beta_l / \beta_o = (\beta_o T)^{-1} \simeq 15 \quad \text{et} \quad \chi_l / \chi_o \simeq 1 \qquad (77)$$

Avec les équations / 77 / on obtient alors : $\Delta C_p \simeq 10\,R$.

Donc au lieu d'interpréter la courbure des graphes d' ARRHENIUS par l'existence de plusieurs mécanismes, il est possible de l'expliquer en faisant intervenir une lacune ayant un fort coefficient de dilatation.

GILDER poursuit son calcul et arrive à l'expression suivante pour l'enthalpie d'activation :

$$\Delta H\,(T) = \Delta H\,(T_o) + \frac{1}{2}\,\mu_v\,(T^2 - T_o^2) \qquad (78)$$

où T_o est une température de référence supérieure à la température de DEBYE et où :

$$\mu_v = 2\,\beta_l\,\beta_o\,\Delta V_l / \chi_o = 2\,(\beta_l\,\Delta V_l)\,\gamma_G\,C_v / \Omega_o$$

est sensiblement indépendant de la température.

De même pour l'entropie d'activation :

$$\Delta S\ (T) = \Delta S\ (T_o) + \mu_v\ (T - T_o) \qquad (79)$$

Une objection au modèle de GILDER est que pour une lacune, le terme ΔK mesurant l'effet isotopique est indépendant de la température / 53 /. Or on a vu que dans le sodium l'effet isotopique varie énormément avec la température / 67 /. GILDER se base sur la remarque d' ACHAR / 53 / disant que dans les cubiques centrés ΔK doit varier avec le degré de relaxation des atomes autour de la lacune : Si la relaxation des atomes voisins de la lacune varie notablement avec la température, (à cause du coefficient de dilatation élevé de la lacune) il est normal que ΔK varie aussi énormément avec la température.

Le modèle de GILDER peut donc rendre compte des courbures observées dans les graphes d' ARRHENIUS des alcalins. Cependant un fort coefficient de dilatation thermique de la lacune n'implique pas nécessairement une courbure. Il a montré que celle-ci dépend aussi des limites inférieures et supérieures du domaine de température où la diffusion a été étudiée et évidemment de la précision avec laquelle sont mesurés les coefficients de diffusion.

II.2.2.2. - Les métaux de la colonne IV a ($Ti\beta$, $Zr\beta$, $Hf\beta$), l'uranium γ.

L'autodiffusion dans ces métaux se caractérise :

a) par une courbure très nette du graphe d' ARRHENIUS (dans le cas de l'uranium γ cette courbure n'est observée que pour l'hétérodiffusion de certains solutés / 99 /, les résultats d'autodiffusion

n'étant pas suffisamment précis / 87 // 118 /. Leurs coefficients de diffusion peuvent alors être exprimés par la somme de deux exponentielles (Voir Tableau I) selon l'analyse de KIDSON / 97 /.

b) par de faibles valeurs de Q et D_o (par rapport aux deuxième et troisième critères, équations (31) et (72)) à basse température près de la transformation : phase compacte ⟶ phase cubique centrée.

c) par une anomalie supplémentaire dans le cas de l'autodiffusion dans l' U γ / 119 / et de l'hétérodiffusion du fer dans le Ti β / 120 /. Dans l' U γ le coefficient d'autodiffusion augmente avec la pression jusqu'à 4 kbars, puis diminue aux pressions supérieures. Le coefficient d'hétérodiffusion de Fe dans Ti β augmente avec la pression jusqu'à 3 kbars.

Différentes théories ont été avancées pour expliquer les anomalies de diffusion dans ces métaux.

La première explication et la plus simple qui vienne à l'esprit est que l'enthalpie d'activation varie avec la température. GILDER / 98 / a montré, comme pour les alcalins, qu'il était possible d'expliquer la courbure du graphe d' ARRHENIUS du Ti β et du Zr β en supposant que le coefficient de dilatation de la lacune est supérieur au coefficient de dilatation du réseau.

Une autre façon d'aborder le problème est de supposer que plusieurs mécanismes se superposent. Pour le Ti β et le Zr β le coefficient d'autodiffusion est bien décrit par la somme de deux exponentielles (Tableau I). On constate que les valeurs de Q_2 et de D_{o2} (mécanisme de haute

température) respectent bien les critères de normalité. Il s'agit donc d'expliquer les faibles valeurs de Q_1 et D_{o1}, en considérant qu'à haute température le mécanisme est normal et monolacunaire.

a) On a souvent suggéré que la diffusion aux joints de grains était à l'origine de l'augmentation du coefficient de diffusion à basse température. Cependant les grains de grandes dimensions observés après les traitementsde diffusion, ainsi que les courbes concentration-pénétration parfaitement gaussiennes et les autoradiographies ne montrant pas une pénétration préférentielle aux joints font que cette hypothèse a été rejetée.

b) ZENER / 121 / prédit que la constante élastique $c' = (c_{11} - c_{12}) / 2$ d'un métal cubique centré (qui se transforme en une structure compacte à basse température) doit tendre vers zéro lorsque la température baisse jusqu'à celle de la transformation, c'est-à-dire qu'on a aussi $dc' / dT > 0$. AARONSON et SHEWMON / 122 / ont montré que si ZENER a raison, la variation de D_o et Q avec la température s'explique par la variation des constantes élastiques. Cependant des mesures de constantes élastiques sur des monocristaux d'alliages Ti - Cr en phase cubique centrée / 123 / ont mis en évidence que dc' / dT est positif pour 7,5 % de Cr mais est négatif pour des concentrations supérieures à 15 at %, pour lesquelles MORTLOCK et TOMLIN / 124 / ont observé de faibles valeurs de Q et D_o pour la diffusion du Cr. Cette théorie n'est donc pas satisfaisante.

c) FLYNN / 6 / a émis l'hypothèse que les courbures des graphes d' ARRHENIUS observés pour certains métaux sont dues à des variations non linéaires des constantes élastiques avec la température. La variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température serait due principalement à celle de l'enthalpie de migration, la variation de l'enthalpie de formation étant, selon l'évaluation de FLYNN, trois fois moindre.

d) KIDSON / 97 / a émis l'hypothèse qu'à basse température la diffusion est dominée par des lacunes " extrinsèques " stabilisées par les impuretés métalloïdiques (O_2 , N_2) en raison de leur forte attraction mutuelle. Il montre qu'il est possible de rendre compte de l'autodiffusion dans le Zr β avec une concentration en impuretés de $3,8 \times 10^{-4}$ fraction atomique. LE CLAIRE / Réf. 15 p. 3 / a réanalysé le problème et en a conclu qu'une concentration d'impuretés de l'ordre de 10^{-5} était suffisante. Si l'oxygène est la principale impureté qui introduit des lacunes extrinsèques, le coefficient de diffusion doit varier en fonction de sa concentration. Aussi, ASKILL et LUNDY / 125 / ont étudié la diffusion du Ta dans le Ti β entre 1000 et 1600°C sous deux atmosphères d'argon, sous un vide modéré de 5×10^{-5} Torr et enfin sous un vide de 8×10^{-9} Torr. Ils ont observé un graphe d' ARRHENIUS courbé et des valeurs identiques pour le coefficient de diffusion mesuré dans les trois atmosphères. On peut en conclure soit que :

1) une quantité suffisante d'oxygène existe dans le Ti β sous un vide de 8×10^{-9} Torr pour qu'il y ait déjà saturation en lacunes extrinsèques, soit que :

2) les impuretés ne sont pas la cause de la courbure des graphes d' ARRHENIUS dans le Ti β . Cette dernière conclusion étant renforcée par la très grande enthalpie de liaison lacune-impureté requise pour expliquer les résultats. KIDSON lui-même / 126 / semble avoir abandonné ce modèle.

e) PETERSON / 127 / en s'inspirant de la diffusion de l' Ag dans Ag Br c.f.c. pense qu'on peut attribuer la courbure des graphes d' ARRHENIUS à la simultanéité d'un mécanisme interstitiel indirect prédominant à basse température et d'un mécanisme monolacunaire prépondérant à haute température.

f) Pour SEEGER / 59 / le mécanisme de diffusion serait monolacunaire dans tout le domaine cubique centré mais à l'approche

de la transformation:phase cubique centrée - phase compacte les lacunes subiraient une forte relaxation. Il rejoint en quelque sorte l'idée de GILDER.

g) La diffusion le long des dislocations créées par le changement de phase : compacte ⟵ cubique centrée a été invoquée également pour expliquer la valeur élevée du coefficient de diffusion à basse température. Cependant une forte densité de dislocations est requise pour expliquer les valeurs obtenues. La valeur de cette densité dépend beaucoup de la manière dont le coefficient de diffusion est ajusté à la somme de deux exponentielles. Par exemple dans le Zr KIDSON /Réf. 15 p. 329 / obtient une densité minimale de l'ordre de 10^9 à 10^{12} lignes / cm^2 par une méthode, alors que par une autre / 126 / il arrive à une densité de 2×10^5 à 2×10^8 lignes/cm^2, valeur très plausible pour ce métal. Pour que les dislocations créées au cours du changement de phase $\alpha \longrightarrow \beta$ ne risquent plus d'influencer les mesures du coefficient d'autodiffusion dans le zirconium, KIDSON et Mc GURN / 128 / ont eu l'idée de les éliminer par un recuit d'une heure à 1200°C, puis de faire le dépôt de traceur sans que la température de l'échantillon redescende au-dessous de la température de transformation. Ils trouvèrent alors des coefficients de diffusion identiques à ceux mesurés lorsque le dépôt est fait à température ambiante et en déduisirent que les défauts introduits par la transformation se recuisaient en un temps petit par rapport à la durée des traitements de diffusion sans gêner les mesures de diffusion. Cependant cette conclusion est contredite par GRAHAM et HANES / 129 / qui ont renouvelé l'expérience de KIDSON et Mc GURN, mais en faisant le prérecuit pendant 8 heures à 1750°C. Ils observent alors un coefficient de diffusion trois fois plus petit que celui trouvé avec un échantillon ayant subi la transformation $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \alpha$ après le prérecuit et juste avant le traitement de diffusion. Ils en déduisent que dans le zirconium les dislocations sont la cause des faibles valeurs de Q et D_o à basse température et qu'elles ne peuvent s'éliminer que par un recuit de longue durée sous le point de fusion. Cependant cette hypothèse n'est étayée

que par une seule expérience et un doute subsiste. En effet le faible effet isotopique mesuré par GRAHAM et HANES eux-mêmes, dans le Zr β ($E = f \Delta K < 0,2$) n'élimine pas la possibilité d'un mécanisme lacunaire (puisque FEIT / 52 / a montré que dans les métaux cubiques centrés la théorie dynamique prévoit une valeur maximale de 0,5 pour ΔK) ni celle d'un mécanisme interstitiel indirect.

Il ne semble pas que les dislocations puissent expliquer la diffusion dans l'uranium γ car le prérecuit réalisé par PETERSON et ROTHMAN / 99 / pour éliminer les défauts et les dislocations introduits par la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ (lors de l'étude de l'hétérodiffusion de Co dans l'U γ) était de 19,5 heures à 1098°C (c'est-à-dire près du point de fusion).

JEFFERY / 47 / a mesuré le volume d'activation pour l'autodiffusion du Ti β à 1000°C. Il a trouvé une faible valeur : $\Delta V / V = 0,33$ qu'il attribue à la superposition de deux mécanismes : lacunes et dislocations (mécanisme de HART / 46 /).

II.2.2.3. - Le plutonium ϵ et les terres rares anormales (Ce δ, La γ, Pr β, Gd β, Yb γ).

L'autodiffusion dans ces métaux se caractérise par les points suivants :

- une énergie d'activation et un facteur de fréquence très faibles.
- un coefficient d'autodiffusion très élevé (Figure 2).
- un volume d'activation quelquefois négatif (Pu ϵ, Ce δ) ou pratiquement nul (La γ, Pr β). (Tableau II).

On n'observe pas de courbure dans les graphes d' ARRHENIUS de ces métaux, ne serait ce que parce que le domaine d'existence de la phase cubique centrée est étroit.

CORNET / 35 / et LANGUILLE / 96 / proposent pour expliquer respectivement dans le Pu ϵ et dans le Ce δ , l'accélération de l'autodiffusion sous pression hydrostatique et la faible enthalpie d'activation, un mécanisme par interstitiels activés. Une promotion d'électrons de la bande 5 f à la bande 6 d pour le Pu ϵ (de 4 f à 5 d pour le Ce δ) permet à certains atomes de réduire notablement leur rayon.

L'énergie nécessaire pour introduire un interstitiel activé dans les sites octaédriques du réseau est alors inférieure à celle qui est requise pour un atome n'ayant pas subi de promotion. De plus, le volume de formation de tels interstitiels calculé par la théorie élastique est négatif et compatible avec les volumes d'activation négatifs trouvés lors de l'étude de l'autodiffusion sous pression. Le processus de diffusion le plus probable serait un mécanisme par interstitiel indirect ou dissocié.

Bien que la valence du lanthane soit probablement légèrement inférieure à 3, il est difficile d'envisager un mécanisme par interstitiels activés. L ANGUILLE / 91 / pense cependant que la faible promotion électronique possible peut favoriser la formation de défauts étendus du type crowdion.

Le mécanisme par interstitiels activés s'il rend bien compte des résultats d'autodiffusion sous pression dans le Pu ϵ et le Ce δ , peut difficilement être invoqué pour expliquer les mécanismes de diffusion dans toutes les terres rares. Ainsi il ne peut être utilisé dans le cas du gadolinium qui possède un niveau 4 f contenant sept électrons, très stable.

DARIEL / 92 / ayant observé que le La diffuse dans le Ce δ avec des paramètres de diffusion comparables à ceux de l'autodiffusion, pense que les anomalies de diffusion rencontrées dans les terres rares sont le reflet de propriétés particulières de la structure cubique centrée des terres rares plutôt que de la structure électronique des espèces diffusantes. Il émet alors l'hypothèse que, si comme on peut le penser, les propriétés élastiques des terres rares cubiques centrées sont voisines de celles du Pu ϵ , de fortes relaxations sont possibles et qu'on peut alors envisager un mécanisme de diffusion du type interstitiel indirect ou crowdion.

FROMONT / 94 / pour sa part est d'avis que les faibles enthalpies d'activation des terres rares cubiques centrées anormales sont sans doute liées à des énergies de cohésion également faibles. Dans le cas particulier de l'ytterbium γ il se base sur le fait que le volume d'activation $\Delta V/V$ est voisin de 0,6 pour dire que l'autodiffusion procède vraisemblablement par monolacunes très relaxées.

Notons enfin que les terres rares anormales du point de vue de la diffusion suivent bien la loi de NACHTRIEB : $Q = 16{,}5\ L_f$ (Voir Tableau V). Cette corrélation n'aide pas à la compréhension du mécanisme de diffusion, mais elle suggère que celui-ci est le même dans chacune d'elles.

Le problème posé par l'autodiffusion dans les phases cubiques centrées des terres rares est donc loin d'être résolu. Des résultats expérimentaux supplémentaires (expériences de SIMMONS et BALLUFFI, annihilation de positons, mesures d'effet isotopique) sont nécessaires. Cependant on peut penser raisonnablement que la superposition d'un mécanisme par interstitiels indirects ou dissociés est très plausible dans ces phases très compressibles.

II.2.3 - Corrélation fusion-diffusion dans les métaux cubiques centrés.

Si l'on examine le tableau IV on constate que l'accord entre les volumes d'activation déterminés expérimentalement et ceux prévus par la corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB (équation 42) est relativement bon. Il est de plus remarquable que cette corrélation prévoit (avec précision dans le cas du Pu ϵ) les volumes d'activation négatifs observés dans le Pu ϵ et le Ce δ , métaux dont le point de fusion diminue avec la pression (Figure 7). Il faut noter que dans tous les cas, le logarithme de D porté en fonction de T_f / T est une droite. (Figures 3, 4, 5, 6). Cependant la pente de cette droite n'est égale effectivement au rapport ($\Delta H / RT_f$) (où ΔH est l'enthalpie d'activation mesurée à la pression atmosphérique) que si le volume d'activation déterminé expérimentalement est égal à celui calculé à l'aide de la relation de NACHTRIEB. Par exemple dans le cas du Ce δ / 96 /, la pente de la droite $\log D = f(T_f / T)$ (Figure 3) donne : $Q / T_f = 9{,}33$ alors qu'on voit dans le tableau V que ce rapport est égal à 20. En revanche dans le cas de l' Yb γ et du Pu ϵ , la pente de la droite $\log D = f(T_f / T)$ redonne bien la valeur expérimentale donnée dans le tableau V. Un meilleur accord entre les valeurs calculée et mesurée de ΔV pourrait être certainement obtenu en tenant compte de la variation de l'entropie d'activation avec la pression (équation 53). Par exemple dans le cas du sodium, les données de MUNDY / 67 / montrent que le volume d'activation passe de 11 cm^3 / mole à 15°C, à 13 cm^3 / mole à 90°C. $(\partial \Delta V / \partial T)_p$ est donc positif. Il s'ensuit que : (équation 50) $(\partial \Delta S / \partial p)_T < 0$ et le terme correctif de l'équation (53) sera positif tendant à rendre la valeur calculée de ΔV, plus proche de sa valeur expérimentale.

Certes nous avons vu au chapitre I que la corrélation fusion -

diffusion de NACHTRIEB n'est qu'une première approximation (équation 46) qui de plus ne nous renseigne pas directement sur les mécanismes de diffusion. Cependant cette corrélation, de même que la relation de ZENER (équation 62), prévoit avec justesse les volumes d'activation négatifs ou faiblement positifs. Elle peut donner ainsi un renseignement important sur le volume de formation du défaut à l'origine de la diffusion dans les phases pour lesquelles la mesure du volume d'activation est impossible (Pu δ) mais dont on connaît la courbe de fusion sous pression.

II . 3 - Anomalies de diffusion dans les métaux cubiques à faces centrées.

II.3.1. - Métaux cubiques à faces centrées normaux.

Presque tous les métaux cubiques à faces centrées sont normaux du point de vue de la diffusion. (Il y a deux exceptions à notre connaissance : le Pu δ et le Ce γ). Cela est logique puisque les résultats d'autodiffusion dans ces métaux ont servi de base à l'établissement des critères de normalité (Figure 1). Dans le cas du cuivre les calculs théoriques de $\Delta H_f + \Delta H_m$ / 146 / pour des lacunes sont en très bon accord avec l'enthalpie d'activation expérimentale. Malheureusement, peu de métaux sont susceptibles d'être traités théoriquement avec précision. Les résultats expérimentaux qui ont permis d'établir que la diffusion dans ces métaux procède principalement par monolacunes ont été cités au paragraphe II . 1.

Des mesures très précises de coefficients d'autodiffusion dans les métaux cubiques à faces centrées ont fait apparaître une

contribution des bilacunes au mécanisme de diffusion, plus ou moins importante suivant les cas.Seul le palladium ne fait pas apparaître d'écart à la linéarité du graphe d' ARRHENIUS et le mécanisme de diffusion dans ce métal peut être interprété uniquement en termes de monolacunes comme l'a confirmé la mesure de l'effet isotopique de PETERSON / 147 /.

SEEGER et coll. ont analysé les résultats d'autodiffusion dans le nickel / 148 /, l'or / 149 /, le platine / 150 /, le plomb / 151 /, le cuivre / 152 / et l'argent / 153 / en tenant compte de la variation de l'enthalpie et de l'entropie d'activation avec la température et de la contribution des bilacunes. Ils en déduisent des enthalpies de formation et de migration des lacunes et des bilacunes qui sont en bon accord avec les valeurs mesurées par trempe et recuit de défauts ou même par annihilation de positons dans le cas du plomb / 51 /.

Des mesures d'effet isotopique dans le cuivre / 154 / et dans l'argent / 155 / ont confirmé la prépondérance du mécanisme monolacunaire et montré que le rôle des bilacunes à haute température était important dans l'argent (11 à 45 % de la diffusion a lieu par bilacunes près du point de fusion) et relativement faible dans le cuivre.

Dans le cas de l'or on a pu vérifier que le volume d'activation est bien égal à la somme du volume de formation et du volume de migration de la lacune. EMRICK trouve en effet $\Delta V_m = 1,5\ cm^3$/mole / 156 / et $\Delta V_f = 6,8\ cm^3$ / mole / 157 / ce qui donne $\Delta V = 8,3\ cm^3$ / mole. Cette valeur est cohérente avec celles déterminées expérimentalement par DICKERSON et coll. ($7,2\ cm^3$/ mole) / 135 / et par ADDA et BEYELER ($7,3\ cm^3$/ mole) / 136 / mais légèrement supérieure . Ce léger écart peut être dû

au fait que toutes ces expériences n'ont pas été effectuées à la même température et que le rôle des polylacunes peut y être différent.

Des mesures d'effet isotopique ont été réalisées dans le cas de l'autodiffusion du fer / 64 // 65 // 202 /. Bien que les résultats expérimentaux de GRAHAM / 202 / soient différents de ceux de PETERSON / 64 / et de ceux de HEUMANN / 65 / ($E = f \Delta K \simeq 0,78$ pour le premier et environ 0,53 pour les seconds), ils s'accordent tous les trois pour déduire des valeurs observées un effet très prépondérant des lacunes dans le processus de diffusion. On peut noter cependant que l'effet isotopique rapporté par PETERSON et HEUMANN est faible si on le compare à celui mesuré dans d'autres métaux c.f.c. ($E = 0,68$ pour le cuivre, 0,8 pour le palladium, 0,72 à $T < 750°C$ et 0,64 à 937°C pour l'argent) et il n'est pas incompatible avec un mécanisme par interstitiel indirect.

L'autodiffusion de l'aluminium a été étudiée par différents auteurs / 158 // 159 // 160 // 161 // 162 // 136 / dans un large domaine de température (110 à 660°C). Le graphe d' ARRHENIUS montre une courbure très nette. Celle-ci a été étudiée par SEEGER et coll. / 163 / en termes de monolacunes et bilacunes. De plus en analysant les résultats de diffusion sous pression ils évaluent : $\Delta V_M = \Delta V_B = 0,9\,\Omega$ (où ΔV_M et ΔV_B sont les volumes d'activation liés à l'autodiffusion par monolacunes et bilacunes respectivement, Ω est le volume atomique). Ces conclusions sont confirmées par les mesures d' EMRICK des volumes de formation ΔV_f / 157 / et de migration ΔV_{mM} des monolacunes (M) / 203 /. Il trouve $\Delta V_f = 6,38\ cm^3$ / mole et $\Delta V_{mM} = \Delta V_{mB} = 1,7\ cm^3$ / mole (où M et B font référence respectivement aux monolacunes et aux bilacunes). Soit un ΔV égal à $8,08\ cm^3$ / mole ($0,78\,\Omega$), très

inférieur au ΔV expérimental de BEYELER et ADDA / 136 / 12,9 cm^3 / mole (1,25 Ω). Il est donc vraisemblable qu'à haute température (T > 800 K) l'autodiffusion dans l'aluminium se fait par l'intermédiaire des bilacunes, comme l'avaient déjà fait remarquer BOURASSA et coll. / 164 /.

II.3.2. - Les métaux cubiques à faces centrées anormaux : le cérium γ et le plutonium δ .

a) Le cérium γ (Tableau V) possède une énergie d'activation conforme à la loi de VAN LIEMPT / 90 / : $Q = 34\ T_f$ (où T_f est la température de fusion fictive déterminée par la méthode d'ARDELL / 168 /) et son facteur de fréquence est normal ($D_o = 0,55\ cm^2/s$).

D'autre part l'effet KIRKENDALL et surtout la porosité observés par DARIEL / 169 / dans le couple Ce / La montrent que les lacunes participent au mécanisme de diffusion.

Cependant il présente une anomalie importante : son volume d'activation est négatif et égal à $-0,17\ \Omega$ (Ω est le volume atomique) / 141 /.

MARBACH / 141 / montre que pour interpréter ces résultats, la mise en jeu simultanée de deux types de défauts est possible : des lacunes très relaxées et des interstitiels activés.

b) Le plutonium δ présente les anomalies de diffusion suivantes :

- une énergie d'activation (23800 cal / mole) plus faible que celle prévue par la loi de VAN LIEMPT ($Q = 34\ T_f$ = 28700 cal / mole) (Tableau V) / 170 /.

- un facteur de fréquence très faible ($D_o = 4,5 \times 10^{-3}$ cm^2/s). Le plutonium δ présente d'autres particularités en ce qui concerne ses propriétés physiques :

- un coefficient de dilatation thermique négatif

- une contraction au changement de phase cubique à faces centrées δ- cubique centrée ϵ

- une contraction par autoirradiation à 4,2 K (pour du Pu δ stabilisé à basse température par des éléments deltagènes). / 117// 116 /.

Nous avons expliqué les résultats d'autodiffusion et ceux d'autoirradiation / 171 / en étendant au Pu δ , le modèle de l'interstitiel activé proposé initialement pour le Pu ϵ . En supposant que certains atomes peuvent réduire leur rayon de 1,62 à 1,42 Å par une promotion électronique du type 5 f ⟶ 6 d, on obtient sur la base de la théorie élastique des défauts ponctuels / 204 / une énergie de formation de l'interstitiel égale à 18000 cal / mole (en faisant l'hypothèse d'une compressibilité nulle pour l'interstitiel). Cette valeur est compatible avec l'enthalpie d'activation (23800 cal/mole), si on l'associe à une enthalpie de migration de 5800 cal / mole.

Le volume de formation de cet interstitiel est négatif ($-0,25\ V_{at}$) et en le comparant au volume de formation d'une paire de FRENKEL évalué à partir des mesures d'autoirradiation ($-0,55\ V_{at}$), on trouve un volume de formation de la lacune ($-0,3\ V_{at}$) qui correspond à une enthalpie de formation plus élevée (53000 cal/mole) que pour l'interstitiel activé. La probabilité est donc plus grande pour que la diffusion procède par interstitiels activés. Le très faible facteur de fréquence mesuré s'accorde bien avec un mécanisme

de diffusion très corrélé du type interstitiel dissocié ou crowdion. Cette explication est plausible, mais l'analyse du phénomène est par trop schématique. On doit noter que la théorie élastique des défauts ponctuels s'applique mal aux fortes déformations produites par les autointerstitiels. Aussi devons nous considérer ses conclusions et la validité du modèle de l'interstitiel activé avec circonspection.

Le plutonium δ parce qu'il possède des niveaux 5 f relativement bien localisés, est la phase du plutonium qui ressemble le plus aux terres rares. Aussi est-il permis de penser que le mécanisme qui gouverne la diffusion dans le Pu δ est voisin de celui des terres rares cubiques à faces centrées (Ce γ).

On peut logiquement avancer que la superposition d'un mécanisme par interstitiels activés et d'un mécanisme par lacunes très relaxées est possible dans ce métal.

Le fait que l'hétérodiffusion du Co dans le Pu ϵ et dans le Pu δ / 172 / (par un mécanisme de diffusion du type dissociatif) soit telle que :

$$\frac{D^{Co}_{Pu_\epsilon}}{D^{Pu}_{Pu_\epsilon}} \ll \frac{D^{Co}_{Pu_\delta}}{D^{Pu}_{Pu_\delta}}$$

est généralement avancé pour justifier un processus d'autodiffusion par interstitiels activés dans le cas du Pu ϵ cubique centré et par lacunes très relaxées dans le cas du Pu δ . Cependant cet argument est purement phénoménologique et rien n'interdit de penser que l'autodiffusion dans la phase cubique à faces centrées puisse avoir lieu en partie par un mécanisme interstitiel à une vitesse relativement faible, inférieure à celle d'un soluté rapide et du même ordre de

grandeur que celle qui correspondrait à un mécanisme lacunaire. Notons que, à cause de la forte enthalpie de formation qu'elle calcule, la théorie élastique des défauts ponctuels écarte la possibilité d'un processus d'autodiffusion par autointerstitiels non activés.

Il serait très instructif de connaitre le volume d'activation dans cette phase de structure cubique à faces centrées dite compacte, mais qui est moins dense (d = 15,9) que la phase cubique centrée à laquelle elle donne naissance (d = 16,5). Malheureusement le domaine δ disparaît au-delà d'un kilobar (Figure 7) et la méthode par radiotraceurs est impossible. D'autres méthodes sont utilisables comme le frottement interne ou la résonance magnétique nucléaire.

Nous reviendrons plus en détail sur les mécanismes d'autodiffusion dans le Puδ ainsi que dans le Puϵ dans les chapitres suivants.

II.3.3. - Corrélation fusion-diffusion dans les métaux cubiques à faces centrées.

Le tableau IV nous permet de constater que l'accord est très bon pour Pb, Ag, Au, un peu moins bon pour Cu et Ceγ. L'accord peut être amélioré dans le cas de Ag et Au. En effet pour ces deux métaux $\partial \Delta V / \partial T > 0$ / 145 /, donc $\partial \Delta S / \partial p < 0$ et le terme correctif de l'équation (53) est positif, réduisant ainsi l'écart entre la valeur mesurée et celle calculée par la relation de NACHTRIEB. Il faut noter que pour le

Cu / 145 / on a aussi $\partial \Delta V / \partial T > 0$ et le terme correctif $(-T \partial \Delta S / \partial p)$ accroît l'écart observé entre les deux valeurs de ΔV.

On remarque encore que la relation de NACHTRIEB prévoit le volume d'activation négatif du Ce γ . Cependant l'accord n'est que qualitatif et la pente de la droite Log D = f (T_f / T) (Figure 8) ne donne pas la valeur de Q / T_f observée expérimentalement (34,9) mais une valeur beaucoup plus petite (17,1).

la pente négative du liquidus fictif du Ce γ est facile à déterminer (la température de fusion à pression ordinaire, déterminée par la méthode d' ARDELL / 168 /, est supérieure à la température du point triple : δ - liquide - γ (25 kbars)). Le problème est différent pour le Pu δ . On peut calculer le point de fusion à la pression atmosphérique (843 K) mais à la différence du Ce γ ,le Pu δ disparaît rapidement avec la pression (Figure 7) et ne fond jamais directement. CORNET / 89 / a montré cependant que le liquidus fictif du Pu δ devait avoir une pente négative. En effet le coefficient de dilatation du Pu δ est négatif, il s'ensuit que la constante de GRÜNEISEN l'est aussi et à l'aide de la formule (61) on s'aperçoit que $dT_f / dp < 0$. On en déduit que le volume d'activation pour l'autodiffusion du Pu δ est probablement négatif, ce qui s'accorde bien avec la contraction observée par autoirradiation qui signifie que le volume de formation des défauts créés est négatif.

A la suite de cette analyse des mécanismes de diffusion dans les métaux cubiques centrés et cubiques à faces centrées un fait nous paraît particulièrement intéressant et digne d'approfondissement.

C'est l'existence de volumes d'activation négatifs dans un certain nombre de métaux (Pu ϵ , Ce δ , Ce γ) et la probabilité pour qu'il en soit également ainsi dans le Pu δ .

Il existe différentes techniques pour accéder à la mesure des volumes d'activation d'autodiffusion. La principale est certainement celle qui consiste à étudier l'influence de la pression sur la vitesse de diffusion. L'application de la formule (15) donne alors le volume d'activation.

Une autre série de techniques consiste à mesurer séparément la partie du volume d'activation due à la formation du défaut responsable de la diffusion et celle due à sa migration. Une autre plus globale mais aussi plus difficile à analyser réside en la détermination des variations de volume d'un échantillon dans lequel on introduit des défauts connus, par irradiation.

D'autre part il est frappant que ces volumes d'activation négatifs, tout à fait anormaux pour les théories existantes, soient prévus par la corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB.

Notre recherche s'est donc divisée en deux grandes parties. Tout d'abord nous avons étudié le volume de formation des paires de FRENKEL (paires lacune - interstitiel) dans le plutonium δ par irradiation à basse température (température inférieure à celle où les défauts créés commencent à migrer).

L'introduction des défauts est facilitée dans ce cas, car le plutonium s'auto-irradie par désintégration α . Nous avons réalisé la même expérience avec un alliage à base d'uranium stabilisé en

phase cubique centrée par : 20 at % de plutonium et 15 at % de molybdène. Ces expériences d'autoirradiation constitueront le chapitre III.

Ensuite nous avons voulu tester la validité de la relation fusion-diffusion de NACHTRIEB. En effet dans le cas du Puϵ CORNET / 35 / a mis en évidence que la corrélation de NACHTRIEB prévoyait avec précision la valeur négative du volume d'activation. Nous avons pensé changer le signe de la pente dT_f / dp du liquidus du diagramme p - T du Puϵ par des additions de Zr pour ensuite vérifier si le signe du volume d'activation en était inversé. L' étude a donc comporté d'abord la détermination du diagramme p - T de quelques alliages Pu Zr pour connaître la pente de leur liquidus, puis la mesure du volume d'activation correspondant à l'autodiffusion du Pu dans ces mêmes alliages. L' hétérodiffusion sous pression de l'américium y a été aussi étudiée. Cela fera l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE III

AUTOIRRADIATION A 4,2 K D'ALLIAGES PLUTONIUM-SCANDIUM CUBIQUES A FACES CENTREES ET D'UN ALLIAGE URANIUM-PLUTONIUM-MOLYBDENE EN PHASE CUBIQUE CENTREE

III . 1 - Alliages plutonium-scandium.

Comme nous l'avons déjà dit rapidement au paragraphe II.3.2. le plutonium δ , cubique à faces centrées , stabilisé par des additions d'aluminium (6 at. %) se contracte par autoirradiation à 4,2 K / 117 / / 116 /. JACQUEMIN en déduit / 117 / que le volume de formation des paires de FRENKEL dans le plutonium δ est négatif. Sur un autre plan, plus général, MARPLES, vue l'ampleur de la contraction à saturation (15 % en volume) suggère une amorphisation progressive de la structure cristalline / 173 /.

Pour rendre compte quantitativement des résultats observés par JACQUEMIN, nous avons étendu au Pu δ / 171 /, le modèle de l'interstitiel activé proposé par CORNET / 35 / pour le Pu ε . CORNET explique les anomalies de diffusion observées dans le plutonium ε cubique centré par la mise en jeu d'autointerstitiels dont le rayon a été réduit par une promotion d'électrons de la bande 5 f vers la bande 6 d.

Ce type de transition permet en outre d'expliquer :

- la pente du liquidus du diagramme pression-température
- la valeur négative du coefficient de dilatation du plutonium δ à haute température / 174 /
- la contraction au changement de phase $\delta \longrightarrow \epsilon$.

Pour expliquer les résultats d'autoirradiation (valeur de la contraction macroscopique en début d'expérience) et les mesures d'autodiffusion de TATE / 170 / on est amené à supposer qu'il se forme 8000 paires de FRENKEL par désintégration α . Le volume d'une paire de FRENKEL est alors de - 0,55 volume atomique, les atomes en insertion subissant une transition électronique du type $5f \longrightarrow 6d$.

Cette interprétation sous-entend que la présence d'additions ne modifie en rien les propriétés du plutonium δ , ce qui, à priori, est faux. Il est en effet bien connu que l'addition d'éléments deltagènes influe notablement sur le comportement du plutonium. Notamment on peut observer que :

- la pente du liquidus du diagramme pression-température change de signe,
- le coefficient de dilatation en phase δ devient positif,
- le domaine d'existence des différentes phases est très affecté,
- le changement de volume lors de la transition $\delta \longrightarrow \epsilon$ varie énormément.

Pour analyser l'influence de la teneur en soluté nous avons étudié le comportement sous autoirradiation de trois alliages plutonium-scandium cubiques à faces centrées. On peut espérer alors, en extrapolant à concentration nulle en scandium, calculer le volume de formation des paires de FRENKEL dans le plutonium pur et vérifier la cohérence de nos résultats.

C'est ainsi que nous avons mesuré les vitesses initiales de contraction de trois alliages plutonium-scandium contenant respectivement 5,12 et 18 at. % de scandium (Fig. 9).

III.1.1. - Techniques expérimentales.

III.1.1.1. - Elaboration des alliages.

Les trois alliages ont été élaborés au four à arc, sous pression réduite d'argon (400 Torr) et sur sole de cuivre. L'analyse spectroscopique du plutonium utilisé est donnée dans le tableau VI. La pureté du scandium est de 99,95 %. Ils ont été coulés sous forme de plaquettes de dimensions 20 x 10 x 3 mm^3. Ensuite les échantillons ont subi un recuit d'homogénéisation de 300 h à 500°C. Nous avons alors vérifié l'existence de la structure monophasée δ par rayons X et par micrographie (Figures 10, 11, 12). La stabilité de nos alliages à basse température a été contrôlée à l'aide des rayons X, de la micrographie et de la microdureté après une série de maintiens de 24 heures à 77 K et à 4,2 K.

III.1.1.2. - Principe de la mesure.

Nous avons utilisé une méthode qui consiste à mesurer la variation de longueur de nos échantillons au moyen de jauges de déformation (Dentronics MH 2131 EL) (appeléessouvent aussi jauges de contraintes). Elle a été mise au point par WIGLEY / 175 / et reprise par LALLEMENT et JACQUEMIN / 117 /. Nous l'avons légèrement modifiée.

Nous avons pu, à l'aide de notre dispositif, effectuer soit des mesures d'allongement par autoirradiation à température constante, soit des mesures de dilatation en fonction de la température.

a) Mesures à température variable.

Examinons d'abord ce qui se produit lorsque la température varie d'une petite quantité ΔT. La variation de résistance $(\frac{\Delta R}{R})_{T}^{T+\Delta T}$ de la jauge collée sur l'échantillon est alors la suivante :

$$(\frac{\Delta R}{R})_{T}^{T+\Delta T} = K(T)[(\frac{\Delta L}{L})_{T}^{T+\Delta T}(\text{échantillon}) - (\frac{\Delta L}{L})_{T}^{T+\Delta T}(\text{jauge})] + [\beta(T)]_{T}^{T+\Delta T} \quad (80)$$

avec $\frac{\Delta L}{L}$ (échantillon) : dilatation thermique de l'échantillon

$\frac{\Delta L}{L}$ (jauge) : dilatation thermique de la jauge généralement différente de celle de l'échantillon.

$\beta(T)$: variation de résistance de la jauge avec la température ; ce terme dépend en grande partie de la nature du matériau utilisé pour la fabrication de la jauge.

Nous avons vérifié que le facteur de jauge K (T) (coefficient de proportionnalité entre la variation de longueur de la jauge et sa variation de résistance) était constant entre 4,2 et 300 K ($K = 2,6 \pm 0,03$) en mesurant à l'aide de notre dispositif, la dilatation thermique de métaux bien connus (Ag, In, Al).

Les paramètres $\frac{\Delta L}{L}$ (jauge) et $\beta(T)$ sont généralement difficiles à déterminer. On peut se dispenser de leur mesure par un montage en pont de WHEATSTONE et l'utilisation d'échantillons étalons (dans notre cas l'argent). Le dispositif est décrit figure 13. La totalité du pont est portée à la même température. La tension de déséquilibre aux bornes du pont s'écrit, compte tenu de (80) lorsque la température passe de T_1 à T_2 :

$$[\Delta e]_{T_1}^{T_2} = K \frac{E}{2} \left[\left(\frac{\Delta L}{L} \right) (\text{échantillon}) - \left(\frac{\Delta L}{L} \right) (\text{étalon}) \right]_{T_1}^{T_2} \qquad (81)$$

où E est la tension appliquée aux bornes du pont.

$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$ (étalon) représente la dilatation thermique de l'étalon. Celle-ci est connue et l'expression (81) permet de déterminer la dilatation de l'échantillon. Afin de connaître le sens de variation de Δe, on s'est référé à des matériaux de dilatation connue, tels que l'indium ou l'aluminium. La totalité du pont est placée dans une enceinte à température variable de 4,2 à 300 K décrite par LEFORT / 176 /. Les températures sont mesurées au moyen de trois thermocouples or-fer/chromel . Une alimentation stabilisée (Lambda) permet de délivrer 4 volts aux bornes du pont, la puissance dissipée dans une jauge devant être faible. Le déséquilibre du pont est mesuré au moyen d'un potentiomètre Leeds et Northrup K 5 pouvant apprécier facilement le microvolt.

b) Mesures à température fixe.

Dans le cas d'une expérience d'autoirradiation, la température est maintenue constante et égale à 4,2 K. L'échantillon subit alors une variation de longueur $(\frac{\Delta L}{L})$ (échantillon) qui est fonction du temps t. Le déséquilibre du pont entre t_1 et t_2 s'écrit :

$$[\Delta e]_{t_1}^{t_2} = K \frac{E}{2} (\frac{\Delta L}{L})_{t_1}^{t_2} \quad \text{(échantillon)} \qquad (82)$$

Le sens de variation de $(\frac{\Delta L}{L})$ (échantillon) est déterminé par une méthode analogue à celle de JACQUEMIN / 117 / en se référant à des métaux de dilatation connue.

III.1.2. - Résultats.

III.1.2.1. - Dilatation des alliages.

La dilatation thermique de nos trois alliages a été mesurée entre 4,2 et 300 K. Nos résultats sont portés sur la figure 14. A 300 K le coefficient de dilatation prend des valeurs très voisines de celles mesurées par BALLAGNY / 177 / au moyen d'un dilatomètre classique. (Type CHEVENARD).

Les courbes de dilatation $\frac{\Delta L}{L} = f(T)$ présentent une croissance régulière et aucune transformation de nos alliages n'a été mise en évidence. Deux caractères principaux se dégagent du tracé dilatométrique :

- une augmentation du coefficient de dilatation

$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ avec la concentration en scandium,

- une concavité des courbes de dilatation avec un point d'inflexion à une température d'autant plus basse qu'il y a moins de scandium . Dans le cas de l'alliage à 5 at. %, la diminution du coefficient de dilatation est très nette à partir de 120 K.

III.1.2.2. - Etude des alliages sous autoirradiation à 4,2 K.

Nous avons maintenu nos échantillons durant une douzaine d'heures à la températurede l'hélium liquide.

Une contraction est bien mise en évidence, confirmant ainsi les résultats obtenus par JACQUEMIN / 117 / sur l'alliage plutonium-aluminium à 6 at. % d'aluminium. Nous avons mesuré la vitesse initiale de cette contraction $\frac{1}{L}\left(\frac{dL}{dt}\right)_{t=0}$. Les résultats sont portés sur les figures 15, 16, 17, 18 et dans le tableau VIII. Cette vitesse décroît avec une augmentation de la teneur en scandium. Elle s'annule même sensiblement pour la concentration de 19 at. %.

III.1.3. - Discussion.

III.1.3.1. - Comparaison avec des résultats antérieurs .

JACQUEMIN / 117 / et MARPLES / 116 / ont trouvé pour la contraction initiale d'un Pu Al 6 at. % respectivement $4,7 \times 10^{-6}$ h et $4,67 \times 10^{-6}$ h. La valeur que nous avons mesurée sur l'alliage Pu Sc 5 at. % possédant sensiblement la même quantité d'additions,

est supérieure ($7,3 \times 10^{-6}$/h). Cependant, si l'on note que l'activité propre de l'alliage utilisé par MARPLES correspond à une puissance de 2,04 mW/g et que celle correspondant à notre échantillon est de 2,30 mW/g (on a tenu compte de l'Am^{241} provenant de la désintégration β^- du Pu^{241}, formé depuis l'élaboration du Pu, voir tableaux VII, XI), on s'aperçoit que l'écart est réduit. Avec un échauffement propre de 2,04 mW/g, la vitesse passe de $7,3 \times 10^{-6}$/h à $6,4 \times 10^{-6}$/h en supposant que le nombre de défauts créés est proportionnel à l'activité des échantillons.

Un écart subsiste cependant, nous y reviendrons un peu plus loin.

Dans une étude systématique de la dilatation thermique de différents alliages de plutonium, stabilisés en phase δ , GSCHNEIDNER / 179 / trouve que la concentration électronique (qui est liée à la position du niveau de FERMI) correspondant à un coefficient de dilatation moyen nul, est de 4,74 électrons par atome. La valence utilisée pour le Pu δ est celle proposée par ZACHARIASEN / 134 / (4,82).

En utilisant la même valence pour le Pu et celle de 3 pour le scandium, nous trouvons qu'une concentration électronique de 4,47 électrons par atome (19 at. % de scandium) correspond à un allongement nul par autoirradiation pour les alliages plutonium-scandium.

la différence entre ces deux concentrationsélectroniques est importante. Cela traduit le fait que si la dilatation négative du Pu δ pur et la contraction par autoirradiation de la phase δ stabilisée ont pour origine une promotion électronique (5 f ⟶ 6d) il s'agit de deux phénomènes différents. Dans le premier cas elle intéresse

globalement tous les atomes situés aux noeuds du réseau et quelques atomes en insertion,(l'ampleur de la promotion étant différente pour ces deux sortes d'atomes) alors que dans le second elle intéresse essentiellement les atomes mis en insertion par les désintégrations α .

III.1.3.2. - Volumes de formation des paires de FRENKEL et analyse de ces valeurs.

En admettant que seules des paires de FRENKEL sont créées au début de l'autoirradiation, on peut calculer leur volume de formation à partir des vitesses initiales de contraction mesurées.

Soient :

- V_{at} le volume moyen d'un atome qui est égal au volume du cristal divisé par N_o nombre total d'atomes du cristal.

- V_{pf} le volume de formation d'une paire de FRENKEL.

- λ_m la moyenne pondérée des constantes de désintégration des différents isotopes émetteurs α (Tableau VII).

- n le nombre de paires créées par désintégration α . On a pris n = 8000 / 171 /.

- C_{Pu} la concentration de l'alliage en plutonium. La variation de volume dV au cours d'un laps de temps dT est égale à : $dV = n.V_{pf}.dN$, dN étant le nombre d'atomes de plutonium subissant une désintégration α pendant le temps dt.

on a :

$$dN = N_o \cdot \lambda_m \cdot C_{Pu} \cdot dt \qquad (83)$$

d'où :

$$\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} = \frac{3}{L}\left(\frac{dL}{dt}\right)_{t=0} = n \cdot \frac{V_{pf}}{V_{at}} \cdot C_{Pu} \cdot \lambda_m \qquad (84)$$

$$\frac{V_{pf}}{V_{at}} = \frac{3}{L}\left(\frac{dL}{dt}\right)_{t=0} \cdot \frac{1}{n \cdot \lambda_m \cdot C_{Pu}} \qquad (85)$$

Nous avons porté dans le tableau VIII, les volumes de formation de la paire de FRENKEL déterminés à partir de la relation (85).

a) Essai d'explication en supposant que les atomes interstitiels peuvent réduire leur rayon par une promotion électronique 5 f ⟶ 6 d.

Nous trouvons un volume de formation négatif qui semble bien trop élevé en valeur absolue pour les faibles concentrations en scandium. Par extrapolation linéaire, on obtient pour le plutonium pur, un volume de formation de l'ordre de $- 0{,}96\ V_{at}$, ce qui est énorme en valeur absolue et aberrant. En effet, si l'on suppose comme nous l'avons fait / 171 /, que l'interstitiel réduit son rayon par la promotion de deux électrons de la bande 5 f vers la bande 6 d, on trouve un volume de formation de l'interstitiel égal à $- 0{,}25\ V_{at}$. Ce qui donne, dans le cas du plutonium pur, un volume de formation de la lacune égal à $- 0{,}71\ V_{at}$, soit une relaxation en volume de près de

97 %, valeur très forte qui demeure très improbable (on a supposé dans ce calcul que la compressibilité de l'interstitiel était nulle).

L' hypothèse précédente implique que le volume de formation de l'interstitiel soit sensiblement constant avec la concentration en scandium. En effet, les variations en fonction de la concentration, des constantes élastiques et du paramètre cristallin utilisés dans la théorie élastique sont trop faibles pour modifier notablement le volume de formation de l'interstitiel. Aussi il paraît incohérent que seul le volume de formation de la lacune varie lorsque la concentration en scandium est modifiée.

Il est peut-être possible alors de rendre compte de la variation rapide du volume de formation des paires de FRENKEL avec la concentration en Sc en supposant que le nombre d'électrons délocalisés dans les atomes mis en insertion varie avec cette concentration. Ce nombre étant d'autant plus élevé que la teneur en Sc est faible.

Cependant, en supposant une promotion maximale de quatre électrons qui est très improbable, on est conduit à un volume de formation de l'interstitiel égal à $- 0{,}30\ V_{at}$ (au lieu de $- 0{,}25\ V_{at}$ pour une promotion de 2 électrons préconisée par CORNET). Ceci donne pour le plutonium pur un volume de formation de la lacune de $- 0{,}66\ V_{at}$ soit une relaxation en volume de près de 94 % ce qui est encore beaucoup trop important. La faible différence qui existe entre les volumes de formation trouvés en supposant des promotions de deux ou de quatre électrons est due au fait que le rayon atomique varie peu lorsque le nombre d'électrons 7 s + 6 d dépasse 6 / 178 /.

Ainsi, on constate que malgré l'hypothèse d'une promotion électronique de l'atome en position interstitielle, les relaxations trouvées pour la lacune demeurent peu vraisemblables. Ceci n'est

guère étonnant car la théorie élastique ne s'applique rigoureusement que pour les faibles relaxations (< 10 %) et les distorsions calculées à partir de nos résultats sortent largement du domaine de l'élasticité linéaire. la théorie élastique ne peut fournir alors que des résultats semi-quantitatifs.

b) Etude du nombre de paires créées.

On a supposé dans le calcul de leurs volumes de formation que le nombre de paires de FRENKEL créées par désintégration α était de 8000.

Pour diminuer la valeur absolue de V_{pf} , on pourrait penser augmenter le nombre de paires créées par désintégration α . Cependant 8000 constitue déjà vraisemblablement une limite supérieure pour les valeurs admissibles de n.

En effet, écrivons à la suite de KINCHIN et PEASE / 181 / que le nombre maximum n de paires créées par désintégration est égal à $\nu / 2 E_d$ où ν est l'énergie cédée au réseau sous forme de chocs et E_d l'énergie seuil de déplacement.

Calculons ν dans le cas du plutonium δ pur.

La particule α , d'énergie initiale 5,14 Me V, cède au réseau 17,55 ke V / 180 /. Le noyau de recul d' U^{235} est projeté avec une énergie initiale E de 87 ke V. On calcule l'énergie qu'il perd sous forme de chocs en utilisant les résultats de LINDHARD / 182 / et de NORGETT et coll. / 183 / qui donnent :

$$\nu = \frac{E}{1 + k\, g(\varepsilon)} \qquad (86)$$

où $g(\varepsilon)$ est une approximation numérique due à ROBINSON / 184 /.

$$g(\varepsilon) = 3{,}4008\ \varepsilon^{1/6} + 0{,}40244\ \varepsilon^{3/4} + \varepsilon \qquad (87)$$

$$\varepsilon = [A_2 E / (A_1 + A_2)] \cdot (a / Z_1 Z_2 e^2) \qquad (88)$$

$$k = 0{,}1337\ Z_1^{1/6}\ (Z_1 / A_1)^{1/2} \qquad (89)$$

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} a_o\ (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \qquad (90)$$

où a_o est le rayon de la première orbite de BOHR, e la charge de l'électron, Z_1, A_1 et Z_2, A_2 sont respectivement le numéro atomique et la masse atomique du projectile et de la cible. Les équations 86 à 90 ne sont valables que pour $Z_1 \simeq Z_2$ et $E < 25\ A_1\ Z_1^{4/3}$ keV ($= 2{,}44 \times 10^6$ keV pour le noyau d'U^{235}).

L'application de ces formules au cas du noyau de recul donne : $\nu = 67{,}25$ keV.

A partir de la formule de KINCHIN et PEASE on en déduit $E_d = \frac{17{,}55 + 67{,}25}{2 \times 8000} \cdot 10^3 = 5{,}3$ eV

ce qui est très faible comparé aux valeurs habituelles trouvées pour tous les métaux lourds ($E_d \simeq 30$ à 50 eV pour Au, Pt, W), d'autant plus qu'avec la formule de KINCHIN et PEASE modifiée par TORRENS et ROBINSON / 185 / : $n = \kappa \nu / 2 E_d$ (91)
(où κ est un coefficient d'efficacité de déplacement égal à 0,8) on obtient une énergie de seuil encore plus faible (4,2 eV). Il n'est donc pas raisonnable de penser augmenter encore n pour diminuer ainsi la valeur calculée du volume de formation des paires.

Par ailleurs on peut penser que la rapide diminution des vitesses de contraction avec la teneur en scandium est due non pas à

la variation du volume de formation des paires, mais à la variation du nombre de paires créées par désintégration en fonction de la concentration de Sc. Nous avons donc calculé comment varie l'énergie cédée au réseau sous forme de chocs par la particule α et par le noyau de recul en fonction de la concentration en scandium. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme SOURCE 2 / 180 / pour le plutonium pur et du programme SOURCE 3 / 186 / pour l'alliage à 12 at. % de scandium. Les résultats sont consignés dans le tableau IX. On note une faible variation de l'énergie cédée au réseau en fonction de la concentration en addition, comparée à la variation de la vitesse de contraction.

Notons que cette faible variation de l'énergie cédée aurait pu être prévue grossièrement par un rapide calcul de l'énergie cédée T au cours d'un choc élastique par une particule incidente d'énergie E, de masse M_1 à une particule de masse M_2.

$$T = E \cdot \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin \Phi \qquad (92)$$

(Φ est l'angle entre les trajectoires d'avant et d'après le choc). Du fait de la forte différence des masses atomiques de Sc et Pu, l'énergie cédée par les noyaux de recul est, par atome, environ deux fois plus petite avec Sc qu'avec Pu, tandis qu'elle est cinq fois plus grande si l'on considère les particules α . Les particules α donnant au réseau du métal quatre fois moins d'énergie que les noyaux de recul et la concentration en Sc étant relativement faible, globalement, il y a compensation. La composition de la population des défauts change certainement avec celle de l'alliage, cependant le nombre de défauts créés varie assez peu et cela

implique une variation importante du volume de formation des paires avec la concentration.

Il faut remarquer qu'on a sans doute aussi une variation simultanée de l'énergie de seuil de déplacement E_d, qui peut modifier le nombre de paires formées par désintégration. L'importance relative de ce dernier phénomène est probablement faible, vues les faibles concentrations en scandium.

III.1.3.3. - Explication proposée.

L'hypothèse simple d'atomes interstitiels dans les sites octaédriques du réseau peut être étendue en supposant que l'insertion s'effectue sous la forme d'interstitiels dissociés plus stables énergétiquement que les interstitiels simples. On peut supposer de plus que les atomes premiers voisins de cette configuration soumis eux aussi à une compression subissent une promotion f - d, moins importante cependant que celle des interstitiels. la contraction due à la formation d'une paire pourrait donc être accentuée , la promotion ayant lieu sur un plus grand nombre d'atomes. Autrement dit, la mise en insertion d'un atome par autoirradiation, s'accompagne pour lui d'une promotion d'électrons et se traduit pour ses voisins par une contraction globale due au même type de transition électronique mais d'amplitude plus faible. On peut donc reporter une partie du volume de formation de la paire de FRENKEL initialement calculé et conduisant à une valeur trop négative du volume de formation de la lacune, sur une contraction des atomes voisins de l'interstitiel. L'ampleur de cette contraction est malheureusement difficilement chiffrable.

On peut aborder le problème différemment. Il s'agit de ne plus raisonner en termes de promotion électronique, mais d'une façon pratiquement équivalente et plus générale. En effet nous pouvons penser que l'atome de Pu qui passe en position interstitielle peut récupérer une partie de son énergie de distorsion en formant des liaisons covalentes avec les premiers voisins du site interstitiel par hybridation entre les niveaux 5 f et 6 d des atomes premiers voisins. FRIEDEL / 187 / avait déjà émis l'hypothèse de l'existence de telles liaisons pour les atomes interstitiels dans l' U α .

la contraction qui résulte de ces liaisons est d'autant plus forte que les électrons f sont relativement bien localisés dans le Pu δ et l'hybridation 5 f - 6 d y est faible. HILL / 188 / a montré que dans les composés de Pu la distance intératomique maximale pour qu'il y ait hybridation 5 f - 6 d est de 3,4 $\mathring{A}$, or dans le Pu δ cette distance est de 3,28 $\mathring{A}$ ce qui va dans le sens d'une hybridation faible. Celle-ci est beaucoup plus importante dans le Pu α où la distance intératomique peut être aussi faible que 2,57 $\mathring{A}$.

Certes la présence des atomes de Sc détruit la périodicité du réseau et les fonctions d'onde correspondant à la bande hybride f - d ne peuvent plus être définies. Les propriétés de transport du métal en seront affectées. Cependant il est toujours possible que localement la fonction d'onde atomique 5 f d'un atome de Pu en insertion s'hybride avec la fonction d'onde atomique 6 d d'un atome de Pu qui forme le site interstitiel.

On peut maintenant tenter d'expliquer la différence observée dans les vitesses de contraction des Pu Al et des Pu Sc. L' Al contracte

de façon notoire (facteur de taille de - 15 %) le réseau du Pu δ , alors que le Sc le dilate légèrement (facteur de taille de + 1,7 %). la contraction causée par l' Al augmente l'hybridation f - d alors que la dilatation due au Sc a tendance à la diminuer. Aussi la contraction due à l'hybridation des interstitiels avec leurs voisins sera plus importante dans les alliages Pu Sc que dans les Pu Al, puisqu'on partira d'un état moins hybridé.

La variation rapide du volume de formation des paires de FRENKEL avec la concentration en scandium peut s'expliquer ainsi : Tout d'abord les atomes de scandium en insertion vont dilater le réseau. Ensuite, considérons un atome de Pu qui passe en interstitiel et qui a un atome de scandium en premier voisin. D'une part cet atome de scandium ne se contractera pas et d'autre part il est certain qu'il diminuera aussi la contraction provenant des atomes de Pu voisins à la fois du Pu en insertion et du Sc. la contraction du petit groupement d'atomes formé par l'atome de Pu en insertion et ses voisins sera donc globalement affectée par la présence d'un atome de Sc, augmentant ainsi le rôle de chaque Sc.

Essayons d'évaluer la contraction due à la formation de liaisons hybrides entre le Pu interstitiel et ses premiers voisins en nous servant de la densité du Pu δ à saturation, c'est-à-dire après un temps infini d'autoirradiation. En effet on peut imaginer que la zone perturbée par le Pu interstitiel (qui peut être un interstitiel dissocié) est analogue à une nouvelle phase " amorphe " de densité 18,4. Cette densité est celle extrapolée pour un temps infini d'autoirradiation par MARPLES et HALL / 173 / qui ont montré que par autoirradiation les densités de Pu α , Pu β et Pu δ tendaient vers une même limite de 18,4 et qui ont émis l'hypothèse de la formation d'une même phase " amorphe " pour les trois phases.

Nous écrirons que le volume de formation ΔV_f de n atomes de cette nouvelle phase est égal à :

$$\Delta V_f = - v \frac{\Gamma_\delta}{\Gamma_{am}} \cdot n \qquad (93)$$

où nv est la différence de volume entre n atomes de phase δ et n atomes de la nouvelle phase, Γ_δ et Γ_{am} sont les facteurs d' ESHELBY respectivement de la phase δ et de la phase " amorphe ".

Le volume molaire du Pu δ est : $V_\delta = \frac{239}{d_\delta} = 15,05\ cm^3$

($d_\delta = 15,9$ est la densité du Pu δ)

et celui de la phase " amorphe " : $V_{am} = \frac{239}{18,4} = 12,99\ cm^3$

$\Gamma_\delta = \frac{3(1 - \nu_\delta)}{1 + \nu_\delta} = 1,77$ (où $\nu_\delta = 0,257$ est le coefficient de POISSON du Pu δ / 189 /)

$\Gamma_{am} = \frac{3(1 - \nu_{am})}{1 + \nu_{am}} \simeq 1,294$ (on a pris $\nu_{am} \simeq \nu_\beta = 0,397$ / 189 / car la phase β est celle qui a la densité la plus voisine (17,8) de celle de la phase amorphe)

On obtient ainsi : $\frac{\Delta V_f}{V_\delta} = - 0,187\ n \qquad (94)$

Nous voyons donc qu'en considérant simplement les premiers voisins de l'interstitiel (6 atomes), on obtient $\Delta V_f = - 1,12\ V_\delta$ ce qui justifie aisément la valeur de $- 0,96\ V_\delta$ trouvée pour le volume de formation d'une paire. Mais on avait supposé que chaque désintégration créait 8000 paires, ce qui est beaucoup, comme nous l'avons démontré. Si l'on s'en tient aux 1800 paires habituellement proposées, on arrive à un volume de formation de paire V_{pf} égal à $- 4,27\ V_\delta$, valeur qui correspond à n = 23 dans l'équation (94).

Or, HUNTINGTON / 190 / pour calculer les volumes de formation d'un interstitiel centré et d'un interstitiel dissocié prend en compte les déplacements de 30 atomes autour du défaut dans le premier cas et de 36 dans le second. De leur côté TEWORDT / 38 / et JOHNSON / 39 // 40 / ont considéré pour leur calcul que dans une zone d'environ 100 atomes autour de l'interstitiel (ce sont les atomes au plus éloignés de 1,8 a du site interstitiel, où a est le paramètre du réseau cfc) l'élasticité linéaire ne s'appliquait pas. Nous voyons donc qu'une valeur de n égale à 23 est très possible d'autant plus que celle-ci peut être réduite si la relaxation de la lacune est suffisante pour que son volume de formation soit négatif.

III.1.4. - Autoirradiation à 77 K d'un alliage Pu Sc à 12 at % de Sc.

Nous avons mesuré la vitesse initiale de contraction de l'alliage Pu Sc à 12 at % de Sc. la valeur trouvée : $-2,7 \times 10^{-6}$/h représente 70 % de celle mesurée à 4,2 K : $-3,8 \times 10^{-6}$/h. En revanche pour le Pu α, LALLEMENT et SOLENTE / 191 / ont montré que cette vitesse initiale n'est plus à 77 K que 7 % ($0,25 \times 10^{-6}$/h) de ce qu'elle était à 4,2 K ($3,6 \times 10^{-6}$/h).

Analysons la nature des défauts créés par la particule α et par le noyau de recul d' U^{235} à 4,2 K. Il est probable que la particule α crée principalement des paires isolées tout au long de son parcours de quelques microns. Il n'en est plus de même pour le noyau de recul qui possède une énergie initiale (87 ke V) très

favorable / 192 / au déclenchement de cascades de déplacement. La température et la concentration initiale de défauts ponctuels élevées favorisent d'autant la condensation de ces défauts en boucles de dislocations dans les cascades de déplacement, même à 4,2 K. Il est donc probable qu'en plus des paires isolées, chaque désintégration laisse subsister aussi de petites boucles ou amas d'interstitiels. Il est peu vraisemblable en effet, que les lacunes, qui ne commencent à migrer qu'à une température nettement supérieure à celle des interstitiels, puissent se condenser en boucles au sein des cascades de déplacement.

Dans les tout premiers stades de l'autoirradiation à 4,2 K on a donc :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3} \left(v_{fl} \, c_l + v_{fi} \, c_i + v_{fi}^{o} \, c_i^{o} \right) \qquad (95)$$

où v_{fl}, v_{fi} et v_{fi}^{o} sont les volumes de formation exprimés en fraction de volume atomique respectivement, des lacunes libres, des interstitiels libres et des interstitiels condensés en boucles, c_l, c_i, c_i^{o}, sont leurs concentrations atomiques respectives.

Par des recuits isochrones JACQUEMIN / 117 / et WIGLEY / 193 / ont montré qu'un premier stade de recuit au cours duquel 80 à 85 % de la contraction et 60 % de la variation de résistivité, a lieu vers 60 K. Ce stade est attribué à la recombinaison des paires proches par migration des interstitiels.

A 77 K, il ne subsiste plus après irradiation que les petits amas d'interstitiels et les lacunes correspondantes (de concentration c_i^{o}) mais il s'établit un équilibre entre les interstitiels libres formés

et ceux qui s'éliminent. Aussi il est difficile de conclure à partir de la vitesse de contraction à 77 K d'autant plus que le fait que le Puδ stabilisé soit un alliage et non un métal pur, peut favoriser le piégeage des interstitiels par les amas et les impuretés. Ainsi s'expliquerait la différence de comportement entre le Puα et le Puδ stabilisé à basse température par des additions deltagènes.

Cependant le fait que le premier stade de recuit élimine près de 85 % de la contraction dans Pu δ , montre qu'il y a relativement peu d'amas.

D'autre part il est communément admis que le volume de formation d'un interstitiel en boucle est positif et égal à un volume atomique (bien que pour les très petites boucles ce ne soit sans doute pas vrai). Aussi malgré les interstitiels piégés par les impuretés et l'équilibre entre la production et l'élimination des interstitiels, la vitesse de contraction encore élevée observée à 77 K (comparée à celle mesurée dans le Puα) est sans doute la manifestation d'un volume de formation des lacunes faible sinon négatif.

Si l'on veut simplifier l'analyse précédente, on dira qu'à 77 K, température supérieure à celle du recuit des interstitiels libres, les lacunes sont les défauts prépondérants et donc que l'importante vitesse de contraction mesurée est due au volume de formation négatif des lacunes.

III.1.5. - Conclusion.

La difficulté de l'analyse du phénomène d'autoirradiation est accrue par le fait qu'on ne sait pas exactement comment se comportent

les cascades de déplacement déclenchées par le noyau de recul. D'autre part l'énergie seuil de déplacement est un facteur important qu'on ne connaît pas et en dépit d'une bonne connaissance de l'énergie cédée au réseau sous forme de chocs on ne peut même pas déterminer une limite supérieure sûre au nombre de paires créées par désintégration.

Une méthode de mesure plus stricte du volume de formation d'une paire serait d'opérer à l'aide d'un accélérateur d'électrons (pour ne former que des paires) en utilisant du Pu 242 (période $3,8 \times 10^5$ ans) de façon que l'autoirradiation soit négligeable.

Cette méthode permettrait de déterminer une énergie seuil de déplacement du Pu même dans un alliage. En effet, si $E_d \simeq 5$ eV, l'énergie correspondante des électrons est $\sim 0,4$ MeV. L'énergie seuil pour Sc pourrait être voisine de celle de Pu (ou plus basse) mais l'énergie électronique correspondante serait alors seulement d'environ 50 ke V, de sorte que dans tout le domaine de déplacement du Pu (énergies supérieures à 0,4 MeV), la section efficace de déplacement de Sc serait sensiblement constante alors que près du seuil, celle de Pu varierait rapidement. La séparation des effets devrait être relativement aisée. L'expérience serait sans doute difficile mais réalisable. Elle serait d'autant plus intéressante que le Pu est le seul métal qui puisse être étudié sous deux formes α et δ , où les distances intératomiques soient si différentes.

Il est intéressant de noter que la contraction due au volume de formation négatif des paires peut être accentuée par une contraction d'origine magnétique. Cependant, cette contribution, si elle existe,

ne peut être que très faible et serait insuffisante pour expliquer nos résultats.

Résumons nous : Les fortes vitesses initiales de contraction à 4,2 K ne peuvent s'interpréter qu'en supposant que l'irradiation crée des défauts dont le volume de formation est négatif. Ces défauts sont en grande majorité des paires de FRENKEL . Pour que $V_{pf} = \Delta V_{fi} + \Delta V_{fl}$, le volume de formation d'une paire soit négatif, trois cas sont possibles :

1) $\Delta V_{fi} < 0$ et $\Delta V_{fl} < 0$

2) $\Delta V_{fi} < 0$ et $\Delta V_{fl} > 0$ avec $|\Delta V_{fi}| > |\Delta V_{fl}|$

3) $\Delta V_{fi} > 0$ et $\Delta V_{fl} < 0$ avec $|\Delta V_{fi}| < |\Delta V_{fl}|$

Quelle que soit la situation qui se produit réellement , il est certain que, même si l'un des deux volumes de formation est positif, ΔV_{fi} et ΔV_{fl} sont très faibles. C'est-à-dire qu'on est en présence d'interstitiels perturbant peu le réseau et de lacunes très écrasées. Ceci est en accord avec l'hypothèse selon laquelle l'autodiffusion peut avoir lieu par un mécanisme interstitiel indirect, par l'intermédiaire de lacunes très relaxées ou par la superposition des deux. De plus cela renforce la prédiction d'un volume d'activation pour la diffusion négatif dans le Pu δ et confirme la possibilité de l'existence d'un volume d'activation négatif dans le Pu ϵ .

III . 2 - Alliage Uranium-Plutonium-Molybdène (65 at % d' U, 20 at % de Pu).

A la suite des mesures de contraction par autoirradiation dans le Pu δ et de celles du volume d'activation négatif dans le Pu ε , l'idée qui vient immédiatement à l'esprit est d'étudier la variation de longueur à 4,2 K par autoirradiation du Pu ε . Malheureusement, à la différence du Pu δ , le Pu ε ne peut être facilement stabilisé à basse température par de faibles additions.

Récemment des chercheurs américains / 194 / ont réussi à tremper la phase ε à partir d'alliages Pu Ti contenant entre 20 et 45 at % de titane. Une phase unique cubique centrée n'a été obtenue que pour 35 at % de titane. Ils ont utilisé la méthode du " splat-cooling " / 195 // 196 / alliée à la technique du " canon " (gun-type). L'épaisseur des échantillons ainsi obtenus est très faible (0,1 à 10 μ) et n'est pas uniforme. Leur tenue mécanique est mauvaise car ils proviennent de la solidification brutale de fines gouttelettes (1 à 40 μ). Des mesures de longueur macroscopique sont certainement impossibles sur de tels échantillons, mais des mesures de paramètres par rayons X ne le sont pas. Il serait donc intéressant, dans la mesure où la phase ε reste stable à 4,2 K, d'étudier les variations de longueur du paramètre par autoirradiation à cette température.

D'autre part en utilisant la même méthode du " splat-cooling " mais cette fois avec la technique du " marteau et de l'enclume " (hammer and anvil) il serait possible d'obtenir des échantillons ayant des épaisseurs uniformes de l'ordre de 30 à 50 μ , sur une surface de l'ordre du cm^2 et possédant une bonne résistance mécanique, la solidification s'étant effectuée à partir d'une seule grosse goutte .

Des mesures macroscopiques de longueur pourraient être sans doute réalisées sur de tels échantillons. L'inconvénient de cette dernière technique est que la vitesse de trempe n'est plus que de 10^4 à 10^5 °C/s au lieu de 10^6 à 10^8 °C/s avec la technique du " canon " et qu'on n'est plus sûr alors de retenir la phase ϵ .

Comme nous ne disposons pas d'une installation de " splat-cooling " en boîte à gants, nous avons choisi d'étudier un alliage contenant le plus possible de plutonium, susceptible d'être obtenu en phase cubique centrée par une simple trempe à l'huile. Notre choix s'est porté sur les alliages ternaires U - Pu - Mo qui sont relativement bien connus.

III.2.1. - Techniques expérimentales.

III.2.1.1. - Préparation de l'alliage.

la figure 19 / 197 / donne le domaine de concentrations où la phase γ cubique centrée peut être retenue par trempe. Nous avons choisi un alliage contenant 65 at % d'uranium, 20 at % de plutonium et 15 at % de molybdène, de façon à limiter au maximum la quantité de molybdène. C'est donc essentiellement la phase γ de l'uranium que nous avons étudiée.

L'alliage a été élaboré au four à arc, sous pression réduite d'argon (400 Torr) et sur sole de cuivre. L'analyse spectroscopique du plutonium utilisé est donnée dans le tableau VI. L'uranium était électrolytique et le molybdène qui nous a été fourni par la

Société JOHNSON MATTEY contenait 150 ppm d'impuretés métalliques. L'échantillon a été coulé sous la forme d'une plaquette de dimensions $20 \times 10 \times 3\ mm^3$.

La figure 20 donne l'aspect micrographique de l'alliage brut de coulée. la structure dendritique a été révélée par attaque électrolytique effectuée sous une tension de 2,5 volts pendant 5 à 8 secondes dans le bain dont la composition est la suivante : 50 cm^3 d'acide orthophosphorique, 40 cm^3 d'éthanol, 25 cm^3 d'eau distillée, 20 g d'acide pyrophosphorique et 1 g d'anhydride chromique.

L'échantillon subit ensuite un recuit d'homogénéisation en phase γ pendant 250 heures à 900°C sous un vide secondaire de 2×10^{-6} Torr (figure 21) / 197 / suivi d'une trempe à l'huile. Nous avons alors vérifié que la structure obtenue était monophasée, cubique centrée, par micrographie (figure 22) et par rayons X.

la stabilité de cette phase à basse température a été contrôlée à l'aide des rayons X et de la micrographie après une série de maintiens à 77 K et 4,2 K.

III.2.1.2. - Principe de la mesure.

Il a été exposé précédemment (§III.1). les mesures de dilatation entre 4,2 et 300 K ont été effectuées dans le cryostat déjà utilisé pour les Pu Sc.

Les mesures d'allongement sous autoirradiation qui sont cette fois-ci de longue durée ont été réalisées dans le cryostat à

hélium liquide de 150 l que LALLEMENT avait utilisé pour ses expériences / 117 /. Le pont de mesure est constitué par quatre jauges de contrainte ; deux sont collées sur l'échantillon d'U Pu Mo dans deux branches opposées du pont et les deux autres sur un métal de référence non radioactif. Le tout est disposé dans un porte-échantillon de laiton (figure 23) fixé à l'extrémité d'un tube d'inox (Ø ext = 3 mm, Ø int. = 2,5 mm) long de 115 cm, de telle sorte qu'il soit situé au fond du cryostat. La tige d'inox contient la tresse des fils de mesure allant du pont aux appareils de mesure.

Pour éviter la décontamination en cellule de la canne porte-échantillon, nous avons utilisé un boîtier amovible, adaptable à la canne, comportant deux compartiments : l'un "actif " où l'on introduit l'échantillon d'U Pu Mo et l'autre " inactif " où l'on introduit les deux échantillons de référence. Ces deux compartiments sont reliés entre eux par quatre passages de courant étanches et par un disque de bronze fritté permettant de faire le vide dans le compartiment " actif " sans contaminer le compartiment " inactif ". On effectue d'abord le montage de l'échantillon d'U Pu Mo dans le compartiment " actif " (partie opposée à la tige d'inox) qui est ensuite fermé par un couvercle. Puis on décontamine le porte-échantillon. Ensuite l'échantillon étalon inactif est monté dans l'autre compartiment (côté canne d'inox) que l'on ferme par un couvercle et l'on fixe le porte-échantillon à la canne permettant de le plonger dans l'hélium liquide. L'étanchéité des couverclesest assurée par des joints d'indium et du vernis (Général Electric 7031).

La température est mesurée au moyen de deux thermocouples or-fer/chromel .

III.2.2. - Résultats.

III.2.2.1. - Dilatation thermique.

La dilatation thermique de notre alliage a été mesurée entre 4,2 et 300 K. Les résultats sont présentés sur la figure 24. Ils ne mettent en évidence aucune transformation. Le coefficient de dilatation en fonction de la température est porté sur la figure 25. A 300 K il est voisin des coefficients de dilatation mesurés par BOUCHER à température ambiante / 198 / pour des alliages ternaires de compositions voisines. Il est comparable au coefficient de dilatation de l'uranium γ (21×10^{-6}) entre 1050 et 1400 K.

III.2.2.2. - Autoirradiation.

Nous avons maintenu nos échantillons durant plus de 1300 heures à la température de l'hélium liquide. Nous avons observé une dilatation (figure 26). La vitesse initiale de croissance est de $2,3 \times 10^{-7}$/h.

L'augmentation de longueur en fonction du temps suit une loi de la forme :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_t = A \left(1 - e^{-\alpha t}\right) \qquad (96)$$

où A est l'augmentation de longueur atteinte après un temps infini.

A l'aide d'un programme rédigé en APL utilisant la méthode de résolution de RAPHSON-NEWTON nous avons déterminé les constantes suivantes :

$$A = 3{,}16 \times 10^{-3}$$
$$\alpha = 7{,}3 \times 10^{-5}/h$$

III.2.3. - Analyse des résultats.

Si l'on admet que les seuls défauts responsables de la variation de longueur sont des paires de FRENKEL, on peut donner une évaluation du volume de formation d'une paire à partir de la vitesse initiale de dilatation. Pour cela la formule (85) déjà démontrée dans le paragraphe III.1.3.2 est utilisée :

$$\frac{V_{pf}}{V_{at}} = \frac{3}{L} \left(\frac{dL}{dt}\right)_{t=0} \cdot \frac{1}{n \cdot \lambda_m \cdot C_{Pu}} \qquad (85)$$

où tous les termes ont la même signification que précédemment. Il a été tenu compte dans le calcul de λ_m de l'Am^{241} formé à partir du Pu^{241} pendant la période qui a séparé l'analyse isotopique de l'expérience (Tableau VII). L'autoirradiation due à l'uranium a pu être négligée. A l'aide de cette formule nous avons calculé :

$$V_{pf} = 0{,}49\, V_{at} \quad \text{avec } n = 1800$$

Nous voyons donc que le volume de formation trouvé en prenant

$n = 1800$ (valeur estimée pour l'uranium pur à partir de l'énergie cédée au réseau par la particule α et le noyau de recul en supposant une énergie seuil de déplacement de 25 eV) est comparable aux volumes de formation connus pour d'autres métaux cubiques centrés. (Tableau X).

Si la compressibilité d'un atome interstitiel est prise égale à zéro, on écrit en théorie élastique :

$$V_{pf} = 3 \frac{1 - \nu}{1 + \nu} (V_L - V_i) \qquad (97)$$

où ν est le coefficient de POISSON, V_L le volume de la lacune après relaxation et V_i le volume vide dans lequel on insère un atome interstitiel.

Dans cet alliage UPu Mo (de paramètre $a = 3,425$ Å) on a environ $V_i = 0,107\ V_{at}$ et en prenant $\nu = 0,25$ / 199 /, la relation (96) nous donne : $V_L = 0,38\ V_{at}$. (On a pris pour le rayon du site octaédrique un rayon moyen de 0,703 Å, 4 atomes étant à 0,94 Å et 2 à 0,23 Å du centre du site interstitiel). Nous voyons donc que cela nécessite une relaxation de la lacune de près de 62 % ce qui est élevé.

Il est intéressant d'autre part de confronter la vitesse initiale de croissance (V_{iD}) de notre alliage à des mesures effectuées sur d'autres métaux dans les mêmes conditions (Tableau XI). Les activités de ces métaux étant différentes, nous comparons les rapports $\frac{V_{iD}}{E.P.}$ (E.P. qui est l'échauffement propre de chaque alliage est caractéristique de l'activité) pour faire la comparaison

à activités égales. On constate que notre valeur ($0,45 \times 10^{-6}$) est voisine, mais légèrement inférieure, de celle mesurée sur un alliage d'uranium α à 0,6 pds % de plutonium (contenant 80 % de Pu^{238}) pour lequel nous avons calculé un volume de formation de paire de $0,58\ V_{at}$ à partir des données de MARPLES et coll. / 116 /. la valeur plus faible du rapport $\frac{V_{iD}}{E_d P}$ (ou du volume de formation d'une paire de FRENKEL) obtenue pour l'alliage U Pu Mo étudié ici provient sans doute en partie de la différence de structure cristalline, le volume du site interstitiel étant certainement plus grand dans la structure cubique centrée que dans la structure orthorhombique de l'uranium α . D'autre part il est certain que l'énergie seuil de déplacement est différente dans ces deux cas.

LETEURTRE et QUERE / 201 / pensent que l'énergie seuil de déplacement doit être petite dans l' Uα et de l'ordre de 15 eV. Cette faible valeur aurait pour résultat d'augmenter le nombre de paires créées par désintégration et de donner des volumes de formation de paires encore plus faibles ($0,35\ V_{at}$ pour l' Uα et $0,30\ V_{at}$ pour notre U Pu Mo).

Au contraire WEINBERG / 200 /, par des mesures de croissance de l'uranium α irradié aux neutrons thermiques, a évalué le volume de formation d'une paire de FRENKEL à $1,5\ V_{at}$. Cette valeur est très supérieure à la nôtre et à celle déduite des données de MARPLES / 116 /. Elle provient de l'ajustement des courbes de croissance ($\Delta L / L = f(\tau)$, où τ est le taux d'irradiation) à une dizaine de paramètres et n'est pas aussi sûre qu'une mesure directe.

III.2.4. - Conclusion.

A la différence des alliages Pu Sc, on constate une dilatation du réseau d'un alliage cubique centré U Pu Mo par autoirradiation à 4,2 K.

Bien qu'il y ait certainement des recombinaisons et des formations d'amas interstitiels à 4,2 K et donc que 1800, le nombre de paires créées par désintégration α , soit un maximum, on peut dire que le volume de formation des paires de FRENKEL est probablement faible et de l'ordre de $0,5\ V_{at}$. Cela implique que l'on est en présence de lacunes relaxées et d'interstitiels n'entrainant qu'une faible perturbation du réseau.

Ce volume de formation de paires positif, n'interdit pas que le volume de formation de la lacune ou celui de l'interstitiel soit négatif. Celui des deux défauts ayant un volume de formation négatif ne pouvant pas être tenu pour responsable de l'autodiffusion à haute température puisque BEYELER / 145 / a trouvé (pour $p > 4$ kbars) un volume d'activation positif en accord avec la relation fusion-diffusion de NACHTRIEB.

Des volumes de formation légèrement positifs à la fois pour la lacune et l'interstitiel demeurent cependant plus vraisemblables. Ces petits volumes de formation, donc les faibles enthalpies de formation qui s'en déduisent sont en accord avec une enthalpie d'activation pour l'autodiffusion (28,5 kcal/mole / 87 /) très inférieure à la prévision de la règle de VAN LIEMPT (47,7 kcal/mole).

Ce travail nous a donc renseigné sur le volume de formation des paires de FRENKEL dans l'uranium γ . Sur le plan de l'étude de cette phase il serait intéressant de renouveler le même genre de

mesure avec un alliage plus faiblement chargé, par exemple un alliage U Mo à 10 at % de Mo dopé en Pu^{238}.

L'expérience d'autoirradiation qui serait certainement pour nous la plus fructueuse en ce qui concerne la nature et le volume de formation des défauts à l'origine du volume d'activation d'autodiffusion négatif dans le Pu ϵ, consisterait à mesurer les variations de longueur (soit du paramètre cristallin, soit des dimensions macroscopiques) à 4,2 K de la phase cubique centrée du Pu. La stabilité à l'ambiante d'une telle phase Pu Ti à 35 at % de Ti trempée par " splat-cooling " a été démontrée comme nous l'avons déjà dit au début du paragraphe III.2. Dans la mesure où cette phase serait encore stable à 4,2 K, des expériences d'autoirradiation, bien que difficiles seraient réalisables. On pourrait ainsi comparer le volume d'activation d'autodiffusion et le volume de formation des paires de FRENKEL pour une même phase. Ajoutons, comme nous l'avons déjà fait remarquer à la fin du paragraphe III.1., que le volume de formation de paire serait sans doute déterminé avec plus de précision par irradiation aux électrons.

CHAPITRE IV

AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM ET HETERODIFFUSION DE L'AMERICIUM SOUS PRESSION DANS LES ALLIAGES PLUTONIUM-ZIRCONIUM CUBIQUES CENTRES.

IV . 1 - Méthodes expérimentales.

IV.1.1. - Principe.

Nous avons utilisé la méthode des couples soudés. Chaque pastille du couple possède initialement des teneurs en isotope 240 (émetteur X) différentes. Après le traitement de diffusion, les courbes concentration-pénétration sont établies par la méthode de GRUZIN généralisée.

IV.1.2. - Matériaux utilisés et préparation des alliages.

Les analyses spectroscopiques et les compositions isotopiques des plutoniums riche (28 % de Pu^{240}) et pauvre (1 % de Pu^{240})

en isotope 240 sont données dans les tableaux XII, XIII, XIV et XV.

Le zirconium nous a été fourni par la Société HERAEUS et son analyse spectroscopique est présentée dans le tableau XVI. On y a ajouté le dosage en oxygène. Deux alliages à 10 et 40 at % de zirconium (voir diagramme Figure 27) ont été élaborés au four à arc, sous pression réduite d'argon (400 Torr) et sur sole de cuivre. Ils ont été coulés sous forme de barreaux de 6 mm de diamètre et de 20 mm de longueur. Ensuite leur diamètre est réduit à 5,2 mm au moyen d'un tour, de façon à avoir un bon état de surface et aussi qu'ils puissent entrer à frottement doux dans les conteneurs de tantale qui les protégeront contre l'oxydation pendant l'analyse thermique et les traitements de diffusion. Les barreaux sont ensuite découpés en échantillons de 3,5 à 5 mm de hauteur, suivant qu'ils sont destinés à former un couple de diffusion ou à l'analyse thermique différentielle.

Puis un recuit d'homogénéisation sous vide secondaire permet d'éliminer le corroyage introduit lors de l'élaboration et de la mise en forme. La température de ces recuits varie avec la concentration en zirconium et leur durée est de 150 heures : Recuit à 650°C pour l'alliage à 10 at % de zirconium et à 850°C pour celui à 40 at %.

la composition et l'homogénéité de ces alliages ont été contrôléespar analyse chimique (du Pu) et par dosages à la microsonde électronique de CASTAING.

IV.1.3 - Préparation des échantillons et des couples de diffusion.

IV.1.3.1. - Préparation des échantillons destinés à l'analyse thermique différentielle.

Ces échantillons (de 5 mm de hauteur) sont percés par un trou borgne de 2,5 mm de longueur (Figure 29 b) et de 1 mm de diamètre pour permettre la mesure de la température au coeur même de l'alliage. Cette opération est suivie par un nouveau recuit d'homogénéisation.

IV.1.3.2. - Préparation des couples de diffusion.

Les pastilles (Ø 5,2 mm, hauteur 3,5 mm) sont montées sur un disque de polissage à faces parallèles rectifiées et polies mécaniquement sur leurs deux côtés. On obtient ainsi des pastilles à sections parallèles.

Le soudage des pastilles polies (l'une riche et l'autre pauvre en Pu^{240}) est réalisé par recuit sous vide secondaire en phase δ (2 heures à 550°C pour l'alliage à 40 at % de zirconium et 1 heure à 450°C pour celui à 10 at %) dans une petite presse à vis (Référence / 1 / p. 237). Une bague de centrage en afcodur permet d'effectuer le pressage des deux pastilles de façon coaxiale. La bague est retirée après compression et avant le recuit de collage à l'aide d'une scie d'horloger. La pression appliquée à froid est d'environ 25 kg/mm^2. Il est important de ne pas trop déformer plastiquement les pastilles

lors de cette compression pour ne pas voiler l'interface. Une attention particulière doit être portée aux échantillons de l'alliage à 10 at % qui est beaucoup plus mou que celui à 40 at %. Le pourcentage de réussite des collages est élevé dans le cas de l'alliage à 40 at % de zirconium (~ 80 %), mais plus faible dans le cas de l'alliage à 10 at % (~ 50 %), plus oxydable.

IV.1.4. - Dispositif expérimental d'analyse thermique différentielle et de recuit sous pression.

IV.1.4.1. - Presse uniaxiale.

Nous avons utilisé la presse uniaxiale employée par CORNET / 35 / pour étudier l'autodiffusion sous pression du Pu ϵ .

La nécessité de maintenir la pression constante pendant de longues durées l'a conduit à adopter une commande à la fois hydraulique et pneumatique. Le groupe hydraulique ne sert qu'au démarrage de l'installation pour développer de faibles pressions pendant des temps courts. Pour éviter que le moteur de la pompe hydraulique ne chauffe exagérément, ce groupe est relayé pour des pressions et des durées supérieures, par un groupe pneumatique assurant une régulation de la force disponible à 0,5 tonne près. Une fuite réglable placée dans le circuit hydraulique permet, à la fin de l'essai, de diminuer lentement la pression de façon à éviter toute rupture de pièces par un relâchement brusque des contraintes.

Le domaine de pression envisagé dans notre étude étant relativement réduit (< 15 kbars) nous avons utilisé une chambre de compression de type piston-cylindre à un étage (Figure 28). Cette chambre est en carbure de tungstène et contient le microfour (Figure 29 a). Le milieu transmetteur de pression est la pyrophyllite et le chauffage est réalisé à coeur à l'aide d'un résistor en graphite de 1 mm d'épaisseur (Figure 29 a) alimenté sous faible tension (3 à 5 volts). L'inertie thermique de cet ensemble est très faible (il suffit de 15 s pour que la température passe de 550°C à 150°C après coupure de l'alimentation) et permet de limiter ainsi au maximum les erreurs sur le temps effectif de diffusion à la température affichée. La nécessité de maintenir la température constante pendant les traitements de diffusion a impliqué pour cette raison la stabilisation de la tension d'alimentation à mieux de 0,3 % près et l'asservissement de la température par modulation de la puissance d'entrée.

Dans le cas des expériences d'analyse thermique différentielle, un motoréducteur muni d'un variateur de vitesse et monté directement sur l'axe du rhéotor principal permet de contrôler les vitesses de chauffage et de refroidissement dont la gamme s'étend de 1°C/mn à 1°C/s. la température est contrôlée sur un potentiomètre enregistreur MECI.

Avant chaque expérience les pièces de pyrophyllite sont déshydratées pendant quelques heures à 400°C sous vide. A la fin de ce traitement le vide est cassé par de l'argon et les pièces sont immédiatement entrées dans la boîte à gants contenant la presse, elle-même sous atmosphère d'argon purifié et sec.

IV.1.4.2. - Mesure de la température.

La température est mesurée à la base inférieure de l'échantillon à l'aide de deux thermocouples chromel-alumel (Figure 29 a) placés dans une gaine d'alumine traversant le piston inférieur et maintenue par friction. La régulation de température se fait à 0,5°C près. Dans le cas de l'analyse thermique différentielle l'un des deux thermocouples pénètre dans l'échantillon (Figure 29 b). Les thermocouples utilisés couramment étaient gainés inconel. Lorsqu'il s'est agi de déterminer le solidus de l'alliage à 40 at % de zirconium (qui commence à fondre vers 950°C à la pression atmosphérique), la température élevée et la corrosion par le métal fondu nous ont obligés à employer des thermocouples gainés tantale.

Le pouvoir thermoélectrique des alliages qui composent le thermocouple dépend de la pression. Il s'ensuit qu'à haute pression l'indication donnée par le thermocouple est erronée puisque son étalonnage a été effectué à la pression atmosphérique. Durant ces dernières années de nombreuses études / 206 / ont été réalisées pour déterminer, suivant la nature du couple, la correction de température à apporter, en fonction de la pression et de la température. Jusqu'à très récemment on considérait que cette correction était négligeable pour les thermocouples chromel-alumel. CHENG, ALLEN et LAZARUS / 205 / ont démontré le contraire. Le terme correctif est faible et égal à - 0,1°C/kbar jusqu'à 500°C mais il commence à croître et à 950°C il atteint - 0,4°C/kbar. Nous en avons tenu compte dans nos mesures, tant pour l'analyse thermique différentielle que pour les recuits d'autodiffusion sous pression. Nous avons réalisé deux isothermes (841°C et 682°C entre 0 et 12,25 kbars) dans l'étude de l'autodiffusion sous pression du Pu dans les Pu Zr à 40 at % de Zr et une seule pour l'étude des Pu Zr à 10 at % (650°C). La correction

la plus importante (traitement à 841°C et 12,25 kbars) s'élève à-3,7°C, c'est-à-dire que la température réelle du recuit était de 841-3,7 = 837,3°C. Nous avons déduit le coefficient de diffusion à 841°C du coefficient de diffusion à 837,3°C en utilisant l'énergie d'activation mesurée à la pression atmosphérique. C'est-à-dire que nous avons supposé que cette dernière variait peu avec la pression. L'énergie d'activation étant relativement faible (29700 cal/ mole) le terme correctif du coefficient d'autodiffusion est faible. Dans le cas précis du traitement à 841°C et 12,25 kbars, le coefficient d'autodiffusion corrigé est égal à $3,8 \times 10^{-8}$ cm^2/s, alors que nous avions mesuré $3,7 \times 10^{-8}$ cm^2/s sans prendre en considération la variation du pouvoir thermoélectrique avec la pression. La correction est donc faible (2,7 % au maximum) nous en avons tenu compte néanmoins dans la détermination du volume d'activation des Pu Zr à 40 at % de Zr. Notons qu'elle tend à diminuer le volume d'activation puisqu'il en résulte une augmentation du coefficient d'autodiffusion, d'autant plus grande que la pression est plus élevée. Dans le cas de l'alliage à 10 at % de zirconium nous n'avons pas fait de correction car l'erreur commise en la négligeant est minime. Premièrement parce qu'à la température de l'isotherme (650°C) le terme correctif n'est que de - 2°C à 12,25 kbars et deuxièmement parce que l'énergie d'activation est relativement faible (plus proche de celle du Pu ϵ , 15700 cal/mole que de celle des Pu Zr à 40 at %, 29700 cal/ mole) minimisant ainsi l'influence d'une petite variation de température sur le coefficient de diffusion.

IV.1.4.3. - Recuits de diffusion.

La boîte à gants contenant la presse est sous balayage d'argon purifié et sec. Cependant il est nécessaire de protéger le couple de diffusion ou l'échantillon d'analyse thermique différentielle

par un conteneur en tantale (de 0,4 mm d'épaisseur) (Figure 29) pour éviter toute contamination due par exemple à la pyrophyllite. Cette précaution est d'autant plus impérative que les températures rencontrées sont élevées (> 800°C). Lors de l'étude de l'autodiffusion du Pu ϵ sous pression / 35 / une telle mesure ne s'était pas avérée nécessaire et une simple feuille de tantale (de 5 μ d'épaisseur) enveloppant l'échantillon avait suffi car les températures de recuit étaient inférieures à 600°C.

L'hydrostaticité de la pression obtenue avec ce milieu transmetteur a été vérifiée par CORNET / 89 /. Cependant pour éviter que les défauts éventuellement créés lors de la mise sous pression pendant le tassement du matériau et lors des changements de phase de basse température pendant la montée en température, aient une influence sur la cinétique de diffusion, on effectue, avant le recuit de diffusion proprement dit, un prérecuit de restauration pendant environ une heure, juste au-dessous de la transformation donnant la phase ϵ . Nous avons vérifié, en analysant un couple de diffusion n'ayant subi que ce prérecuit, que la diffusion au cours de celui-ci était très réduite et n'introduisait pas d'anomalies dans le profil des courbes concentration-pénétration obtenues en phase cubique centrée.

Un traitement de diffusion se déroule donc typiquement ainsi :

- Mise en pression à froid.
- Montée en température et prérecuit d'environ une heure juste au-dessous de la phase ϵ .
- Recuit de diffusion.
- A la fin du recuit, abaissement rapide de la température et simultanément diminution progressive de la pression.

IV.1.5. - Abrasion.

Après diffusion, les couples sont enrobés dans une bague d'acier doux ayant une face rectifiée à l'aide du dispositif décrit par la figure 30. L'interface de collage se trouve ainsi parallèle à la face rectifiée de la bague. Des couches successives sont abrasées à l'aide d'une rectifieuse à plateau magnétique (Figure 31). L'épaisseur de la couche abrasée est mesurée à l'aide d'un palmer ($\pm$ 1 μ). Compte tenu de la longueur des zones de diffusion (2 à 3 mm), l'erreur commise sur une passe de 100 μ est faible.

IV.1.6. - Spectrographie γ .

Nous avons utilisé dans notre étude des alliages plutonium-zirconium contenant du plutonium soit riche (28 % de Pu^{240}), soit pauvre (0,95 % de Pu^{240}) en isotope 240. Le plutonium riche contient en outre du Pu^{241} (6,41 %) (Voir tableau XIII) et environ 2200 ppm d'américium 241 produit par la réaction : $Pu^{241} \longrightarrow Am^{241} + \beta^-$ pendant les deux ans qui ont séparé l'élaboration du Pu riche des manipulations. Les spectres d'émission de ces deux plutoniums ont été étudiés par spectrographie γ à l'aide d'un analyseur 400 canaux SA40B avec un scintillateur plan d'iodure de sodium dopé au thallium. La figure 32 montre que l'activité du plutonium riche en 240 est de 5 à 6 fois celle du plutonium pauvre en 240 dans la bande d'énergie de 17 keV (spectre de conversion L de l'uranium qui se compose en fait de trois raies : ULα_1, 13,6 keV ; ULβ_1, 17,3 keV ; ULγ_1, 20,2 keV). Ce qui est normal puisque dans cette bande d'énergie, l'émission X

de l'isotope 240 est environ 20 fois plus grande que celle de l'isotope 239. Le plutonium riche contenant 28 % de Pu^{240} on arrive à un rapport de 5,6.

La présence de l'américium dans le plutonium à 28 % de 240 est visible par les pics à 27 et surtout 60 keV. Après chaque abrasion nous comparons les spectres d'émission de la face rectifiée et de celle qui ne l'a pas été.

La surface émissive est délimitée au moyen d'un diaphragme de 2 mm de diamètre. (Figure 33).

Pour suivre la diffusion du Pu nous comptons plus particulièrement l'activité X dans la bande de 17 keV. Pour suivre celle de l'américium nous avons compté dans la bande de 60 keV. La teneur relative en Pu^{240} ou en Am^{241} est déterminée par la méthode de GRUZIN généralisée (Référence / 1 / p. 290).

IV.1.7. - Méthode de GRUZIN généralisée.

Cette méthode consiste à compter l'activité résiduelle de l'échantillon après abrasion.

Considérons un échantillon semi-infini contenant un traceur (émetteur γ par exemple) de concentration C (x) à l'abscisse x. Abrasons cet échantillon jusqu'à l'abscisse x_n et mesurons l'intensité I_n du rayonnement du traceur contenu dans le reste de l'échantillon.

Nous pouvons écrire :

$$I_n = k \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp\left[-\mu (x - x_n)\right] dx \qquad (98)$$

le rayonnement γ étant absorbé exponentiellement dans l'échantillon avec le coefficient d'absorption linéaire μ .

Si l'on dérive I_n par rapport à x_n on obtient :

$$\mu I_n - \frac{d I_n}{dx_n} = k\, C(x_n) \qquad (99)$$

Dans notre cas I_n varie de I_1, activité du plutonium pauvre en 240 dans la bande de 17 keV (ou dans la bande de 60 keV lorsqu'on étudie l'hétérodiffusion de l'américium) à I_o, activité du plutonium riche en 240 dans la bande de 17 keV (ou dans la bande de 60 keV).

Loin de l'interface de collage des deux pastilles, la concentration $C(x_n)$ tend soit vers C_1, concentration en Pu^{240} du plutonium pauvre en 240 (ou concentration en Am^{241} du plutonium pauvre en 240), soit vers C_o, concentration en Pu^{240} du plutonium riche en 240 (ou concentration en Am^{241} du plutonium riche en 240). Dans les deux cas $d I_n/dx$ tend vers 0.

On peut donc écrire :

$$\mu (I_n - I_1) - \frac{d I_n}{dx} = k \left[C(x_n) - C_1\right] \qquad (100)$$

$$\mu (I_o - I_1) = k (C_o - C_1) \qquad (101)$$

En divisant ces deux équations membre à membre, on obtient :

$$\frac{I_n - I_1}{I_o - I_1} - \frac{\frac{d\,I_n}{dx}}{\mu(I_o - I_1)} = \frac{C(x_n) - C_1}{C_o - C_1} \qquad (102)$$

Dans le cas du plutonium 240 le rayonnement est de faible énergie (17 keV) et fortement absorbé ($\mu \simeq 750\ cm^{-1}$ pour les Pu Zr à 40 at % de Zr et $880\ cm^{-1}$ pour ceux à 10 at %). Le deuxième terme du membre de gauche de l'équation (102) peut alors être négligé et l'équation (102) devient :

$$\frac{I - I_1}{I_o - I_1} = \frac{C - C_1}{C_o - C_1} \qquad (103)$$

où $C = C(x_n)$, concentration en Pu^{240} de la surface abrasée

$I = I_n$, activité de cette surface dans la bande d'énergie considérée (17 ou 60 keV).

Il n'en est plus de même dans le cas du rayonnement de l'américium (60 keV) qui est moins absorbé ($\mu \simeq 460\ cm^{-1}$ pour les Pu Zr à 40 at % de Zr et 495 pour ceux à 10 at %). Le deuxième terme du membre de gauche de l'équation (102) peut atteindre 10 à 15 % du premier, nous en avons donc tenu compte. Cependant nous avons constaté que la correction du coefficient de diffusion qui en résultait était très faible.

IV.1.8. - Solution de l'équation de FICK.

Dans le cas d'un couple soudé la solution de l'équation de FICK s'écrit :

$$\frac{C - C_1}{C_o - C_1} = \frac{1}{2}\left(1 + \text{erf}\ \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (104)$$

avec $\text{erf}\ u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^u e^{-v^2} dv$ (105)

x est la distance de pénétration à partir de l'interface

D le coefficient d'auto - ou d'hétérodiffusion

t le temps de recuit

v une variable d'intégration.

Si l'on représente $(C - C_1) / (C_o - C_1)$ en fonction de x en coordonnées gausso-arithmétiques, on obtient une droite. a étant la pente de cette droite, le coefficient de diffusion est obtenu par la relation :

$$D = \frac{1}{4 a^2 t} \qquad (106)$$

IV . 2 - Détermination du diagramme pression-température des alliages plutonium-zirconium.

Le but de cette étude étant de vérifier si un changement de signe de la pente du liquidus du diagramme p - T du Pu ϵ dû à l'addition de zirconium inverse également le signe du volume d'activation pour l'autodiffusion dans cette phase, nous nous sommes particulièrement intéressés à la détermination du domaine ϵ sous pression, sans nous attarder sur les phases de basse température (phases ζ , θ et ι , Voir diagramme Figure 27). Notons que LIPTAI et FRIDDLE / 209 / avaient déjà remarqué que des additions croissantes de Ti (1,3,6, at %) au plutonium rendaient la pente du solidus de moins en moins négative.

Cette investigation a été faite par analyse thermique différentielle, seule technique utilisable dans notre installation.

Les résultats sont présentés sur la figure 34 pour l'alliage à 10 at % de Zr et sur la 35 pour celui à 40 at %.

Les températures de transition enregistrées à la pression atmosphérique s'accordent bien avec celles des p ublications antérieures / 207 / apportant ainsi une confirmation supplémentaire de la composition exacte des alliages.

La transformation $\delta \longrightarrow \epsilon$ est bien détectée avec et sans pression pour les deux alliages. (Précisons qu'au chauffage nous détectons la transformation $\delta \longrightarrow \delta + \epsilon$ et qu'au refroidissement il s'agit de $\epsilon \longrightarrow \epsilon + \delta$). CORNET / 89 / avait déjà constaté dans le cas du Pu pur que cette transition était la plus nette. Cela a

permis de déterminer assez précisément la limite inférieure du domaine ϵ . Une question se pose cependant : Cette transformation est-elle $\delta \longrightarrow \epsilon$ ou $\zeta \longrightarrow \epsilon$? Dans le cas du Pu pur la phase δ disparaît rapidement avec la pression (Figure 7) et la pente de la transition $\delta \longrightarrow \epsilon$ (ou plutôt $\delta' \longrightarrow \epsilon$) est très négative. Il est peu probable que 10 at % de Zr suffisent à changer le signe de cette pente. Il est donc vraisemblable que la limite de phases observée (Figure 34) de pente positive correspond plutôt à la transformation $\zeta \longrightarrow \epsilon$.

En revanche il est plus difficile de trancher dans le cas de l'alliage à 40 at % de Zr et il est possible que la transition détectée dont la température diminue légèrement lorsque la pression augmente (Figure 35) corresponde à la transformation $\delta \longrightarrow \epsilon$.

La fusion des deux alliages a été très difficile à mettre en évidence, particulièrement dans le cas de l'alliage à 40 at % de Zr. En effet d'une part l'enthalpie de fusion du plutonium est faible (700 cal/mole) et d'autre part dans le cas des alliages Pu Zr le passage solide-liquide est étalé sur près de 100°C pour l'alliage à 10 at % de Zr et sur près de 200°C pour celui à 40 at %.

De plus l'alliage le plus fortement chargé commence à fondre à des températures élevées (950°C à la pression atmosphérique et environ 1000°C sous 10 kilobars) ce qui entraîne une détérioration rapide des thermocouples. Pour cette dernière raison la température du solidus de chaque alliage a toujours été déterminée à la première montée en température.

Les conditions expérimentales difficiles énoncées ci-dessus expliquent la dispersion des résultats (points du solidus du fuseau

L + ε) obtenus, ainsi que la précision médiocre avec laquelle chacun d'eux est connu.

Cependant on voit nettement (Figure 35) que le point de fusion de l'alliage à 40 at % de Zr augmente lorsque la pression croît. la pente du solidus est comprise entre 3 et 5,2°C/kbar. Dans le cas de l'alliage à 10 at % il est difficile de se prononcer sur le signe de cette pente. Tout ce qu'on peut dire c'est qu'elle est comprise entre - 1,5°C/kbar et 1°C/kbar, c'est-à-dire quasiment nulle.

Le principal résultat de cette investigation est que 40 at % de zirconium ont rendu positive la pente du solidus du plutonium pur initialement négative et égale environ à -6,5°C/kbar.

Nous allons voir au paragraphe suivant (IV.3) si le volume d'activation correspondant à l'autodiffusion du plutonium dans cet alliage à 40 at % de Zr est devenu lui aussi positif.

IV . 3 - Etude de l'autodiffusion sous pression du plutonium dans les alliages plutonium-zirconium à 10 et 40 at % de zirconium.

IV.3.1. - Résultats.

Nous avons analysé les courbes concentration-pénétration à l'aide d'un programme APL qui donne immédiatement la valeur du coefficient de diffusion et l'incertitude.

Il est généralement admis que, pour obtenir une " bonne " zone de diffusion, il faut que l'activité du traceur varie de 1 à 10^3 d'un bout à l'autre de l'échantillon.

Par suite de la faible différence d'activité X entre les deux variétés de plutonium, les erreurs dues à la statistique de comptage dans les conditionsdéfinies précédemment sont les plus importantes. Compte tenu de la longueur des zones de diffusion (3 mm) elles introduisent une incertitude bien supérieure à celles provenant des mesures de distances au palmer ($\pm$ 1 μ). Elles sont nettement plus grandes aussi que les erreurs de géométrie dues au fait que les abrasions ne se font pas parfaitement parallèlement à l'interface de collage. Un angle d'environ 6° entre le plan d'abrasion et celui de collage n'introduit en effet qu'une erreur de 1 % par excès sur le coefficient de diffusion.

La figure 36 donne pour l'exemple la droite obtenue en portant $(C - C_1) / (C_o - C_1)$ en fonction de x en coordonnées gausso- arithmétiques. Cela justifie à posteriori la solution de l'équation de FICK employée (équation 104).

Nous avons réalisé deux isothermes lors de l'étude de l'autodiffusion sous pression du Pu dans les Pu Zr à 40 at % de Zr : une à 841 °C et l'autre à 682°C. Les coefficients de diffusion sont donnés dans le tableau XVII. L'enthalpie d'activation d'autodiffusion à la pression atmosphérique a été calculée également à partir des coefficients de diffusion mesurés à 5 températures différentes. Nous avons trouvé :

$$Q = 29650 \pm 3100 \text{ cal/mole}$$

$$\text{et } D_o = 0,04 \begin{matrix} + 0,15 \\ - 0,03 \end{matrix} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Le graphe d' ARRHENIUS $\log D = f(\frac{1}{T})$ est représenté sur la figure 37. Sur la figure 38 nous avons tracé les deux droites isothermes : $\log D = f(p)$.

De l'isotherme à 841°C nous déduisons :

$$\Delta V = -RT \frac{\partial \log D}{\partial p} = 3,8 \pm 1 \text{ cm}^3$$

et de celle à 682°C :

$$\Delta V = 3,3 \begin{matrix} + 2,2 \\ - 1,3 \end{matrix} \text{ cm}^3$$

Soit la valeur moyenne :

$$\Delta V = 3 \begin{matrix} + 1,6 \\ - 1,1 \end{matrix} \text{ cm}^3$$

Le volume molaire de l'alliage Pu Zr à 40 at % de Zr calculé à partir des paramètres mesurés par MARPLES / 208 / est :

$$V_M = 14,56 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

d'où le volume d'activation exprimé en fonction du volume molaire :

$$\frac{\Delta V}{V_M} = 0,2 \begin{matrix} + 0,11 \\ - 0,07 \end{matrix}$$

Nous n'avons pas fait intervenir dans le calcul de ΔV, le terme correctif $\Delta V_c = RT \chi_T \gamma_G$ qui apparaît dans l'équation (15). On ne connaît ni χ_T, ni γ_G pour notre alliage, cependant si on évalue ΔV_c pour le Pu ϵ pur à 700°C (avec $\chi_T = 1,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyne}$, $\gamma_G = 0,15$

et $R = 8{,}32 \times 10^7$ erg) on trouve : $\Delta V_c \simeq 0{,}2\ cm^3$. Soit environ 6 % de $\Delta V = \frac{-RT\,\partial \text{Log } D}{\partial p}$ trouvé pour les Pu Zr à 40 at % de Zr. Ce dernier étant connu à 50 % près, on peut négliger ΔV_c, d'autant plus que l'évaluation que nous en avons donnée est certainement un maximum car les additions de Zr provoquent sans doute une diminution de la compressibilité isotherme du plutonium ϵ . ($\chi_T = 2{,}13 \times 10^{-12}\ cm^2$/dyne pour le Zr β à 900°C / 199 /).

Dans le cas de l'alliage à 10 at % de Zr nous n'avons réalisé qu'une isotherme à 650°C. Les coefficients d'autodiffusion sont rassemblés dans le tableau XVIII et la droite isotherme Log D = f (p) est représentée sur la figure 39. Nous en déduisons :

$$\Delta V = -0{,}9\ ^{+1{,}3}_{-1{,}1}\ cm^3$$

Soit en utilisant le volume molaire $V_M = 14{,}7\ cm^3$/mole / 208 / :

$$\frac{\Delta V}{V_M} = -0{,}06\ ^{+0{,}09}_{-0{,}08}$$

Notons que le terme correctif ΔV_c pour cet alliage peu concentré en Zr est sans doute peu différent de celui déterminé pour le Pu ϵ pur ($\Delta V_c \simeq 0{,}2\ cm^3$). Il tend à rendre le ΔV trouvé moins négatif :
$\Delta V \simeq -0{,}7\ ^{+1{,}3}_{-1{,}1}\ cm^3$

soit $$\frac{\Delta V}{V_M} \simeq -0{,}05\ ^{+0{,}09}_{-0{,}08}$$

IV.3.2. - Discussion.

Le résultat capital de cette étude est que le volume d'activation correspondant à l'autodiffusion du plutonium dans les Pu Zr à 40 at % de Zr est positif comme le laissait prévoir la pente positive du solidus. la relation fusion-diffusion (équation 42) est donc vérifiée qualitativement. Un accord quantitatif est beaucoup plus difficile à établir. D'une part à cause de l'imprécision du diagramme p - T et d'autre part on ne sait pas s'il faut prendre comme température de fusion T_f, le solidus, le liquidus ou une température intermédiaire. Dans leur étude de l'autodiffusion dans les Ag - Pd / 30 / / 31 / NACHTRIEB et coll. choisissent pour T_f, la température du solidus et trouvent un bon accord entre les D mesurés et ceux calculés par la relation (54).

Si nous les imitons et si nous prenons T_f = 955°C à la pression atmosphérique, avec ΔH = 29650 cal/mole et dT_f / dp compris entre 3 et 5,2°C/kbar nous obtenons : $3,04\ cm^3 < \Delta V < 5,26\ cm^3$ en bon accord avec $\Delta V = 3\ ^{+1,6}_{-1,1}\ cm^3$ déterminé expérimentalement.

Dans le cas de l'alliage à 10 at % de Zr les résultats sont beaucoup moins nets puisque ni le signe de la pente du liquidus ni celui du volume d'activation ne sont connus précisément. Aucune vérification quantitative n'est possible puisque nous ne connaissons pas l'enthalpie d'activation pour l'autodiffusion des alliages à 10 at % de Zr. Cependant l'existence de cette double indétermination sur le signe de dT_f / dp et celui de ΔV montre qu'un accord qualitatif est réalisé. Plus dT_f / dp et ΔV sont faibles, plus il est nécessaire de connaître

présisément ces grandeurs pour effectuer une vérification quantitative de la corrélation fusion-diffusion.

La corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB est donc bien vérifiée qualitativement au moins. Il paraît logique de penser que le phénomène physique qui est à l'origine de la pente négative du liquidus du Pu ϵ , puis du changement de signe de cette pente avec une concentration croissante de Zr, est aussi la cause du volume d'activation d'autodiffusion négatif et de son évolution avec la teneur en Zr.

Il est communément admis qu'une contraction à la fusion (pente du liquidus négative) ne peut s'expliquer que par une transition électronique et dans le cas particulier du Pu ϵ par une promotion 5f $\longrightarrow$ 6d. De même CORNET / 35 / a expliqué la valeur négative du volume d'activation pour l'autodiffusion du Pu ϵ en supposant que le mécanisme de diffusion met en jeu des autointerstitiels dont le rayon est réduit par une promotion de 2 électrons de la bande 5 f à la bande 6 d. Si,comme nous l'avons déjà dit au paragraphe III.1.3.3 à propos du Pu δ , la promotion a lieu également sur les atomes premiers voisins de l'interstitiel (ou autrement dit s'il s'établit une liaison hybride 5 f - 6 d entre l'interstitiel et les atomes du site) il est évident que la présence d'atomes de Zr va diminuer la possibilité qu'a l'autointerstitiel de récupérer une partie de son énergie de distorsion en formant des liaisons hybrides avec les atomes voisins. Il va donc s'ensuivre une augmentation du volume de formation ΔV_f de l'autointerstitiel qui de négatif va pouvoir devenir progressivement positif et de même pour le volume d'activation ΔV dans la mesure où ΔV_f représente la majeure partie de ΔV.

L'enthalpie de formation de l'autointerstitiel va croître avec

la teneur en Zr, de même que ΔV_f, et il est possible alors que le mécanisme lacunaire devienne énergétiquement plus probable que le mécanisme interstitiel. Nous reviendrons sur le mécanisme d'autodiffusion dans les alliages Pu Zr à la fin du prochain paragraphe sur l'hétérodiffusion de l'Am.

IV . 4 - Etude de l'hétérodiffusion sous pression de l'américium dans les alliages plutonium-zirconium à 10 et 40 at % de zirconium.

IV.4.1. - Rappels théoriques sur l'hétérodiffusion.

Le mécanisme d'hétérodiffusion est souvent le même que celui d'autodiffusion. Les expériences les plus simples dans ce domaine sont celles qui ne mettent en jeu que de faibles concentrations de soluté (on dit hétérodiffusion à dilution infinie) et qui permettent ainsi de négliger les intéractions soluté-soluté.

Les coefficients de diffusion s'écrivent comme l'équation (4) :

$$D_{solvant} = f\, a^2\, \bar{\nu}\, \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \qquad (4)$$

$$D_{soluté} = f'\, a^2\, \bar{\nu}'\, \exp\left(\frac{-\Delta G'}{kT}\right) \qquad (107)$$

où a est le paramètre cristallin du réseau du solvant,

$\bar{\nu}$ la fréquence de vibration des atomes de solvant,

$\bar{\nu}'$ la fréquence de vibration des atomes de soluté dans le solvant,

f le facteur de corrélation du solvant est purement géométrique, f' le facteur de corrélation du soluté n'est plus un facteur géométrique mais dépend de la température. MANNING l'a évalué / 210 / dans le cas d'un mécanisme lacunaire dans un métal cubique à faces centrées :

$$f' = \frac{w_1 + \frac{7}{2} F w_3}{w_1 + w_2 + \frac{7}{2} F w_3} \qquad (108)$$

(w_1, w_2, w_3 sont les fréquences d'échange de la lacune respectivement avec un atome du solvant voisin du soluté, avec le soluté, avec un atome du solvant non voisin du soluté, F est la fraction de lacunes dissociées du soluté qui ne se réassocie pas avec lui).

ΔG et $\Delta G'$ sont les variations d'enthalpie libre correspondant respectivement à la diffusion d'un atome de solvant et à celle d'un atome de soluté.

Ces deux valeurs peuvent être décomposées en deux termes : l'un ΔG_m ou $\Delta G'_m$ correspondant à la migration du défaut dans le solvant pur où à l'enthalpie libre du saut de l'atome étranger sur le défaut, l'autre ΔG_f ou $\Delta G'_f$ associé à la formation du défaut dans le solvant pur ou en position de proche voisin du soluté.

la différence $\delta\Delta G$ d'enthalpie libre entre l'autodiffusion et l'hétérodiffusion est alors :

$$\delta\Delta G = \delta\Delta G_m + \delta\Delta G_f - k \frac{\partial \text{Log } f'}{\partial (\frac{1}{T})} \qquad (109)$$

$\delta\Delta G_f$ est l'énergie de liaison lacune-atome étranger.

Le volume d'activation pour l'hétérodiffusion $\Delta V'$ est défini par :

$$\Delta V' = \left(\frac{\partial \Delta G'}{\partial p} \right)_T \qquad (110)$$

On peut exprimer $\delta\Delta V$ la différence entre les volumes d'activation pour l'autodiffusion et l'hétérodiffusion à partir de $\delta\Delta H$ (Référence / 1 / p. 837) :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p = \Delta V \ (1 - \alpha T) \qquad (111)$$

ADDA et PHILIBERT (/ 1 / p. 837) assimilent $\alpha = (1 / \Delta V) (\partial \Delta V / \partial T)_p$ coefficient de dilatation du défaut mis en jeu au coefficient de dilatation cubique du solvant. GILDER / 110 / / 28 // 29 / a montré que dans certains métaux (Zn, Cd) cette approximation est fausse. Pour le zinc, par exemple, il trouve $\alpha \simeq 15\,\alpha_o$ où α_o est le coefficient de dilatation en volume du zinc.

Cette remarque explique peut-être les écarts trouvés entre les $\delta\Delta V$ expérimentaux et les $\delta\Delta V$ calculés. En général le volume d'activation pour l'hétérodiffusion est inférieur à celui d'autodiffusion.

L'hétérodiffusion d'un métal dans un autre suit généralement les règles suivantes :

a) Les coefficients d'auto-et d'hétérodiffusion ainsi que les facteurs de fréquence D_o sont du même ordre de grandeur.

b) Les énergies d'activation d'auto-et d'hétérodiffusion sont différentes.

L'écart entre les constantes d'auto-et d'hétérodiffusion peut s'expliquer par l'existence de quatre effets. Les effets de corrélations qui peuvent être très importants (terme en f' dans l'équation 109). Les effets stériques qui sont fonction de la taille et de la compressibilité des atomes. Les différents modèles qui ont considéré cet effet prédisent que tout atome de soluté qui dilate le réseau du solvant doit diffuser plus vite que tout autre qui le contracte. L'enthalpie d'activation doit être alors une fonction décroissante du rayon de l'atome étranger.

Les effets électroniques vont dépendre de la différence Z entre les valences du soluté et du solvant. Enfin les effets de masse jouent un rôle en ce sens qu'ils jouent sur les fréquences de vibration.

LAZARUS / 212 / et LE CLAIRE / 213 / ont calculé $\delta\Delta H$ en tenant compte des effets électroniques. Leurs théories prévoient que $\delta\Delta H$ est de signe contraire à Z et décroît à peu près linéairement lorsque Z croît. Elles rendent bien compte de l'hétérodiffusion dans les métaux nobles avec des atomes de même valence ($v = 1$).

IV.4.2. - Résultats.

la méthode d'analyse des courbes concentration-pénétration est la même que celle déjà exposée pour l'autodiffusion du Pu dans les alliages Pu Zr à 10 et 40 at % de Zr. Les traitements thermiques sont évidemment identiques à ceux de l'étude de l'autodiffusion puisque

l'américium était en impureté dans le plutonium riche en isotope 240.

L'énergie d'activation à la pression atmosphérique, pour l'hétérodiffusion de l'Am dans les Pu Zr à 40 at % de Zr a été déterminée à partir de la mesure de cinq coefficients de diffusion à des températures différentes. Les coefficients de diffusion sont donnés dans le tableau XIX et le graphe d'ARRHENIUS Log D = f (1/T) est présenté sur la figure 40. Nous avons calculé :

$$Q = 28100 \pm 3100 \text{ cal/mole}$$

$$D_o = 0,017 \begin{matrix} + 0,07 \\ - 0,014 \end{matrix} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Les coefficients d'hétérodiffusion sous pression de l'Am dans ces mêmes alliages sont réunis aussi dans le tableau XIX. Des deux isothermes réalisées (682 et 841 °C, Figure 41), nous avons déduit le volume d'activation d'hétérodiffusion. De celle à 682°C nous avons tiré :

$$\Delta V' = \frac{- RT \partial \text{Log } D}{\partial p} = 2,8 \begin{matrix} + 1,5 \\ - 1,4 \end{matrix} \text{ cm}^3$$

et de celle à 841 °C :

$$\Delta V' = 3,5 \pm 0,7 \text{ cm}^3$$

Soit la valeur moyenne : $\Delta V' = 3,15 \begin{matrix} + 1,1 \\ - 1,05 \end{matrix} \text{ cm}^3$
ou par rapport au volume molaire du solvant ($V_M = 14,56 \text{ cm}^3$)

$$\frac{\Delta V'}{V_M} = 0,22 \begin{matrix} + 0,07 \\ - 0,08 \end{matrix}$$

Nous n'avons pas tenu compte du terme correctif : $\Delta V_c = RT\chi_T \gamma_G$. D'une part parce qu'il est vraisemblablement négligeable par rapport à l'incertitude sur $\Delta V'$ (35 %) et d'autre part parce qu'on ne peut pas en toute rigueur exprimer la variation de la fréquence de vibration du soluté $\bar{\nu}'$ avec p (car à l'origine on a : $\Delta V_c = \frac{RT\partial \text{Log } \bar{\nu}'}{\partial p}$) en fonction de la constante de GRUNEISEN γ_G et de la compressibilité isotherme χ_T du solvant.

Dans le cas de l'alliage à 10 at % de Zr nous n'avons réalisé qu'une isotherme, à 650°C. Les coefficients d'hétérodiffusion de l'Am sont donnés dans le tableau XX et sur la figure 42 nous avons tracé la droite isotherme Log D = f (p). Nous en avons déduit :

$$\Delta V' = -0,46 \begin{matrix} +1,27 \\ -1,05 \end{matrix} \text{ cm}^3$$

Soit par rapport au volume molaire du solvant ($V_M = 14,7 \text{ cm}^3$) :

$$\frac{\Delta V'}{V_M} = -0,03 \begin{matrix} +0,08 \\ -0,07 \end{matrix}$$

Il est probable que dans ce cas le terme correctif ΔV_c n'est pas négligeable, mais à cause de la raison énoncée plus haut son évaluation ne peut être que très grossière en prenant les constantes physiques du Pu ϵ pur pour le calculer. (Voir paragraphe IV.3.1.). Notons seulement qu'il tend à rendre $\Delta V'/V_M$ moins négatif et de l'ordre de - 0,02.

IV.4.3. - Discussion.

Si nous examinons les résultats d'auto- et d'hétéro-diffusion nous sommes frappés par leur similitude, principalement en ce qui concerne l'alliage à 40 at % de Zr.

Les énergies d'activation sont voisines et $\delta\Delta H$ ($\delta\Delta H$ = 1500 cal/mole) est inférieur aux erreurs expérimentales sur ΔH. On peut remarquer cependant que cet écart va dans le sens prévu par les théories électroniques, c'est-à-dire que pour $Z = +1$, l'énergie d'activation d'hétérodiffusion est inférieure à celle d'autodiffusion. La valeur de ΔH s'accorde également avec les théories basées sur les effets stériques. Le volume molaire de l'Am ($V_M \simeq 17{,}6\ cm^3$/mole) étant supérieur à celui de l'alliage, ces théories prévoient une enthalpie d'activation plus faible pour l'hétérodiffusion de l'Am que pour l'autodiffusion.

De même les volumes d'activation sont quasiment égaux ($\Delta V_{Pu} = 3\ cm^3$ et $\Delta V_{Am} = 3{,}15\ cm^3$).

Ces similitudes incitent à penser que le Pu et l'Am diffusent par le même mécanisme dans les alliages Pu Zr à 40 at % de Zr. D'autre part il est difficile d'expliquer l'hétéro-diffusion de l'Am par un mécanisme interstitiel où l'atome de soluté aurait réduit son rayon par une délocalisation d'électrons f (5 f $\longrightarrow$ 6 d).

En effet JULLIEN et coll. ont montré que l'américium / 214 / est comparable aux terres rares trivalentes avec des électrons f fortement localisés et la possibilité d'une promotion 5 f $\longrightarrow$ 6 d invoquée pour réduire le rayon du Pu est

beaucoup plus problématique. De toute façon si cette promotion a bien lieu elle est beaucoup plus difficile que pour le Pu. Il s'ensuit que le volume de formation d'un interstitiel d'Am devrait être plus élevé que celui d'un atome de Pu, d'autant plus que son rayon atomique est supérieur à celui du Pu.

Le volume d'activation pour l'hétérodiffusion de l'Am devrait donc être supérieur à celui d'autodiffusion du Pu. Ce n'est pas ce qu'on observe. De plus l'enthalpie de formation d'un tel interstitiel d'Am devrait être plus grande, ce qui impliquerait une enthalpie d'hétérodiffusion supérieure à celle de l'autodiffusion, mais cela ne s'accorde pas avec nos résultats expérimentaux.

A priori la similitude de comportement du point de vue de la diffusion pour le Pu et l'Am dans les alliages Pu Zr à 40 at % de Zr est donc en faveur d'une diffusion par l'intermédiaire d'un défaut dont le volume de formation dépend peu de l'espèce diffusante. (Rappelons, formule (13), que le volume d'activation ΔV est égal à la somme du volume de formation ΔV_f et du volume de migration ΔV_m et qu'on a probablement $\Delta V_f \geqslant 0{,}8\ \Delta V$, / 156 / / 157 // 203 /).

Ce défaut peut être la lacune (très relaxée de façon que son volume de formation soit faible pour tenir compte du faible volume d'activation) car son volume de formation au voisinage d'un atome de soluté est probablement peu différent de ce qu'il est au voisinage d'un atome de solvant. Cela explique par exemple que les volumes d'activation trouvés par BEYELER / 145 /, pour l'hétérodiffusion des métaux nobles dans l'aluminium sont

voisins du volume d'activation d'autodiffusion.

Cependant il existe une autre explication qui montre que le mécanisme interstitiel n'est pas à écarter. En effet nous avons vu au chapitre III (paragraphe III.1.3.3.) qu'il est probable qu'un nombre relativement élevé (20 à 25) d'atomes contribuent à la contraction causée par la mise en insertion d'un atome de Pu. Il en résulte que la fraction de la contraction totale due uniquement à celle de l'interstitiel est réduite et que la nature de l'atome interstitiel est beaucoup moins déterminante quant à son volume ou à son enthalpie de formation.

Cette théorie ne diminue pas l'importance du rôle de la délocalisation des électrons f (ou de l'hybridation d - f) puisqu'elle intéresse désormais aussi les atomes qui entourent l'interstitiel. Un atome interstitiel d'Am, pourrait donc récupérer une partie de l'énergie de distorsion qu'il amène dans le réseau en provoquant la création de liaisons hybrides d - f ou un renforcement de l'hybridation d - f entre les atomes qui l'entourent.

D'après cette idée Am et Pu devraient diffuser d'une façon analogue dans le Pu ε . Elle est renforcée par les résultats obtenus dans l'alliage à 10 at % de Zr qui, bien que peu nombreux, mettent en évidence que les volumes d'activation d'hétérodiffusion de l'Am et d'autodiffusion du Pu sont peu différents aux erreurs près ($\Delta V_{Pu} = -0,9 \, ^{+1,3}_{-1,1} \, cm^3$, $\Delta V_{Am} = -0,46 \, ^{+1,27}_{-1,05} \, cm^3$).

Il est évident qu'il serait très intéressant de connaître l'hétérodiffusion de l'Am dans le Pu ε pur.

DARIEL / 92 / a fait une expérience analogue en étudiant l'hétérodiffusion du lanthane dans le cérium δ et il a trouvé que La et Ce diffusent d'une façon similaire. Il en déduit que les constantes de diffusion très anormales (faibles Q et D_o, $\Delta V < 0$) observées pour le Ce δ ne dépendent que des propriétés de la matrice et non de l'espèce diffusante, ce qui va dans le sens de ce que nous avons dit plus haut.

CONCLUSIONS.

Nous avons mis en évidence que la corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB est vérifiée au moins qualitativement dans les alliages plutonium-zirconium cubiques centrés.

la pente négative du liquidus du diagramme p - T du Pu ϵ pur s'explique par une contraction des atomes due à une délocalisation des électrons f à la fusion. L' addition de zirconium au Pu diminue progressivement la possibilité de cette délocalisation et rend positif le changement de volume au passage solide-liquide. De même dans les phases solides du Pu on explique la variation importante et exceptionnelle du volume atomique à chaque changement de phase par une délocalisation ou une localisation d'électrons f selon les cas. la délocalisation des électrons 5 f est la conséquence d'un renforcement de l'hybridation d - f et inversement pour leur localisation. L'origine de cette hybridation a été précisée par JULLIEN / 214 / ; elle provient du recouvrement entre fonctions d'ondes d et f centrées sur deux sites voisins du réseau.

L'hybridation d - f est très forte dans la phase α (d'où la complexité de la structure du Pu α monoclinique, les faibles distances intératomiques et la densité élevée 19,8). Elle diminue de α à β , β à γ et de γ à δ qui est la phase la moins dense du Pu (15,9) bien qu'elle soit cubique à faces centrées. L'hybridation d - f est faible mais existe cependant toujours dans la phase δ puisqu'elle n'est pas magnétique (JULLIEN / 214 / a montré que c'est l'hybridation d - f qui s'oppose à l'apparition du magnétisme dans les premiers éléments d'actinides). L'hybridation d - f augmente avec la température dans la phase δ (coefficient de

dilatation négatif) ainsi qu'au passage $\delta \longrightarrow \epsilon$ (cubique centrée) qui a lieu avec une contraction. Nous pensons que la valeur négative du volume d'activation pour l'autodiffusion du Pu ϵ pur, ainsi que son évolution avec la teneur en Zr ont pour origine le même phénomène physique que celui qui explique le changement de volume à la fusion, c'est-à-dire la délocalisation d'électrons f ou le renforcement de l'hybridation d - f . Le défaut responsable de la diffusion dans le Pu ϵ pur doit donc avoir un volume de formation ΔV_f négatif (puisque le volume d'activation ΔV est négatif et que ΔV_f représente la majeure partie de ΔV) et cette valeur négative doit pouvoir s'expliquer par le phénomène physique cité ci-dessus.

Nous pensons que ce défaut est un interstitiel plutôt qu'une lacune car la diminution des distances intératomiques en son voisinage est favorable à un renforcement de l'hybridation d - f par un meilleur recouvrement des fonctions d'ondes. En général l'interstitiel n'est pas retenu comme mécanisme d'autodiffusion en raison de sa forte enthalpie de formation . Mais dans le cas du Pu ϵ l'auto-interstitiel peut sans doute récupérer une partie de l'énergie de distorsion qu'il communique au réseau en formant des liaisons hybrides d - f (comparables à celles du Pu α) avec ses voisins et diminuer ainsi son enthalpie de formation, ainsi que son volume de formation. Notons d'autre part que le fait qu'un interstitiel ait un volume de formation négatif n'implique pas que le volume de relaxation dans un petit domaine autour du défaut soit négatif. En effet, d'après la théorie élastique le volume de formation d'un défaut ponctuel est :

$$\Delta V_{fd} = \Delta v \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_d} \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} V_{at} \qquad (112)$$

où Δv est la différence entre le volume du défaut et le volume du site accueillant le défaut,

Γ est le facteur d' ESHELBY du métal considéré :

$$\Gamma = 1 + \frac{4}{3}\,\mu\,\chi_T = 3 \cdot \frac{1-\nu}{1+\nu}$$

μ : module de cisaillement

χ_T : compressibilité isotherme

ν : coefficient de POISSON

V_{at} : volume atomique avec le signe + pour une lacune et - pour un interstitiel.

L'indice d signifie que la grandeur se rapporte au défaut. En général, dans le cas d'un interstitiel, on a $\Delta v > 0$ et le volume de relaxation est positif, mais on voit qu'il suffit que :

$$\Delta v \; \frac{\Gamma}{\Gamma_d} < V_{at}$$

pour que ΔV_f soit négatif.

Un autointerstitiel ayant un volume de formation négatif pourra donc dilater légèrement le réseau en son voisinage et provoquer ainsi une diminution des distances intératomiques favorable à un renforcement de l'hybridation d - f.

En revanche la lacune a tendance à augmenter les distances intératomiques en son proche voisinage ; d'autre part une valeur négative de son volume de formation ne peut s'expliquer que par une très forte relaxation de celle-ci (environ 65 % en volume) très improbable.

Le mécanisme d'autodiffusion que nous proposons dans le Pu ϵ et les Pu Zr cubiques centrés est donc le suivant.

Dans le Pu ϵ pur l'autodiffusion a lieu par l'intermédiaire d'interstitiels et vraisemblablement par un mécanisme du type indirect ou dissocié très corrélé pour expliquer la valeur très faible du facteur de fréquence.

la faible enthalpie d'activation et le volume d'activation négatif proviennent de la possibilité qu'a l'autointerstitiel de récupérer en partie son énergie de distorsion en formant des liaisons hybrides d - f avec ses voisins et surtout de la création de liaisons hybrides entre ces mêmes voisins.

Les résultats d'hétérodiffusion de l' Am dans les Pu Zr à 10 at % de Zr ont montré que l' Am et le Pu diffusent vraisemblablement par le même mécanisme interstitiel dans cet alliage puisque les volumes d'activation d'auto- et d'hétérodiffusion sont tous les deux négatifs et quasiment égaux. Ils confirment les résultats d'autoirradiation en ce sens qu'ils mettent en évidence que le volume de formation négatif d'un autointerstitiel est dû aussi et surtout à l'entourage de cet atome (la contraction par autoirradiation à 4,2 K des alliages Pu Sc stabilisés en phase δ , conduit à des valeurs du volume de formation des paires de FRENKEL, trop négatives pour s'interpréter à l'aide d'une promotion électronique localisée seulement sur l'atome interstitiel). En effet dans l'américium, les fonctions atomiques 5 f sont très localisées et un Am en interstitiel pourra difficilement former des liaisons hybrides d - f avec ses voisins Pu. En revanche il pourra provoquer la création de liaisons hybrides d - f ou un renforcement de l'hybridation d - f entre les atomes de Pu qui l'entourent. De cette façon le volume de relaxation positif autour de l'interstitiel d' Am sera suffisamment faible pour que son volume de formation soit négatif.

Des additions de Zr vont certainement diminuer la possibilité qu'a l'interstitiel de récupérer une partie de l'énergie de distorsion qu'il communique au réseau, en formant des liaisons covalentes d - f avec ses voisins. Il va s'ensuivre une augmentation de son volume de formation ΔV_f qui de négatif va devenir progressivement positif et de même pour le volume d'activation ΔV, dans la mesure où ΔV_f représente la majeure partie de ΔV. L'enthalpie de formation de l'interstitiel va croître avec la teneur en Zr, de même que ΔV_f et il est possible alors que le mécanisme lacunaire devienne énergétiquement plus probable que le mécanisme interstitiel.

Dans le cas de l'autodiffusion et de l'hétérodiffusion dans les alliages à 40 at % de Zr le volume d'activation positif mais cependant petit et le facteur de fréquence normal ($D_o = 0,04\ cm^2/s$ pour l'autodiffusion et 0,017 pour l'hétérodiffusion) peuvent déjà s'interpréter par un mécanisme lacunaire par lacunes très relaxées.

Ce raisonnement n'implique en aucune façon que des interstitiels avec un volume de formation positif, ne puissent pas contribuer au processus de diffusion.

Le modèle que nous venons de proposer pour le Pu ϵ est sans doute également valable pour le Ce qui possède aussi un volume d'activation d'autodiffusion négatif et un niveau 4 f peu localisé.

Cette étude a donc montré, une fois de plus, que la corrélation fusion-diffusion de NACHTRIEB est satisfaite au moins qualitativement dans tous les cas observés, en particulier dans celui des métaux très " anormaux " qui présentent un volume

d'activation d'autodiffusion négatif. De plus il a été précisé dans le cas du Pu ϵ que ces deux phénomènes exceptionnels que sont une contraction à la fusion et un volume d'activation négatif ont probablement pour origine la même propriété physique du plutonium qui est la faible localisation des électrons 5 f. Dans le cas de l'autodiffusion dans le Pu ϵ pur, le défaut mis en jeu est probablement un interstitiel qui récupère une partie de l'énergie de distorsion qu'il communique au réseau, par un renforcement de l'hybridation d - f avec les atomes de son entourage.

ANNEXE I

INFLUENCE DU CUIVRE SUR LA DECANALISATION DES PARTICULES α DANS LE PLOMB

INTRODUCTION.

Les coefficients de diffusion élevés de l'or, de l'argent et du cuivre dans le plomb / 45 / / 100 / / 101 /, s'interprètent bien par un mécanisme du type interstitiel dissocié. La présence d'or en solution interstitielle dans le plomb a déjà été mise en évidence / 102 / dans un alliage à 0,06 % pds, par l'étude du spectre d'électrons émis par les atomes d'or préalablement activés par irradiation aux neutrons thermiques.

Nous avons tenté ici de vérifier l'existence de la solution interstitielle du cuivre dans le plomb, en étudiant la canalisation des particules α émises par une source extérieure, entre les plans denses du plomb en fonction de la teneur en cuivre.

En effet, si l'on irradie un cristal d'épaisseur uniforme à l'aide d'une source hétérogène de particules, et si l'épaisseur est suffisante pour que seules les particules canalisées traversent le cristal, on obtient sur un récepteur, des figures géométriques ou figures de canalisation. Le nombre de celles-ci dépend essentiellement de l'hétérogénéité de la source. Leur forme est liée à l'orientation des grains

constituant la cible. Elles visualisent l'intersection des plans denses avec la surface des grains. Ainsi dans un cristal cubique à faces centrées, si un plan (111) est parallèle à la surface, la figure observée sera un triangle, si c'est un plan (100) on obtiendra un carré / 103 /. De plus, la densité des traces (impacts des particules canalisées sur le récepteur) contenues dans les branches d'une figure dépend de la concentration en défauts du réseau (dislocations, joints de grains, défauts d'empilement, précipités, interstitiels etc ...).

Si le cuivre est en solution interstitielle dans le plomb, la probabilité est grande pour que ce soit dans les sites octaédriques. C'est donc entre les plans (111) que la décanalisation devrait être la plus importante. L'expérience à envisager est donc la suivante : choisir sur une feuille de plomb un grain dont la surface est parallèle à un plan (111), l'irradier à l'aide d'une source ponctuelle de façon à n'obtenir qu'un seul triangle, mesurer la densité de traces dans les côtés de la figure, recommencer l'opération avec le même échantillon chargé en cuivre et comparer les deux mesures.

I - Techniques expérimentales.

I.1. - Préparation des échantillons.

Nous avons utilisé des feuilles de plomb de pureté 99,9995 et d'épaisseur 23 microns. Un recuit de recristallisation de 200 heures à 300°C a permis d'obtenir sur certaines feuilles quelques cristaux dont le diamètre est de l'ordre de 3 à 4 mm.

Pour charger le plomb en cuivre, nous avons utilisé la méthode suivante. la feuille est préalablement décapée dans un bain d'acide nitrique

dilué à 10 %. Il en résulte une très légère diminution d'épaisseur ($< 1\mu$), d'où s'il y a décanalisation nous aurons opéré par défaut. Une mince couche de cuivre est ensuite déposée sur la feuille de plomb par évaporation sous vide (2×10^{-6} Torr). L'épaisseur de la couche a été calculée de telle façon que la masse de cuivre soit suffisante pour saturer le plomb. Nous avons fait des dépôts de 20 Å d'épaisseur. Pour ne pas fondre le plomb lors de l'évaporation, la feuille est fixée sur une plaque refroidie à l'azote liquide. L'homogénéisation de la feuille est effectuée sous vide secondaire (2×10^{-6} Torr) pendant quelques minutes à 200°C. Ce temps est très court car le coefficient de diffusion du cuivre dans le plomb est très élevé à cette température ($1,7 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$) / 45 /. Le cuivre restant à la surface de la feuille est dissous dans une solution à 10 % d'acide nitrique.

I.2. - Canaligraphie.

Nous avons utilisé des sources AM3 à l'américium dont la fluence est de $3 \cdot 10^{6} \alpha cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

Dans le but d'étudier la texture de la feuille de plomb pour choisir un grain ayant un plan (111) parallèle à la surface de l'échantillon nous avons utilisé une technique de pose au contact. La figure I.1 représente le principe du montage. Il n'est pas nécessaire d'interposer un absorbant entre la source et l'échantillon car l'épaisseur du plomb est suffisante pour ne laisser passer que les particules canalisées. La figure I.2 montre que la texture est principalement (111) car on observe surtout des triangles. Quelques grains cependant ont une orientation différente, comme le prouvent les croisillons (figure I.3) caractéristiques de plans cristallins (210) parallèles à la surface.

L'obtention d'une seule figure de canalisation (ici un triangle) est réalisée par l'emploi d'une technique de pose à distance. Son principe est schématisé sur la figure I.4. Le diamètre du diaphragme est de 700 microns et nous avons posé à 5 mm. la durée des poses est de l'ordre de 300 heures. Nous avons pris soin pour les deux poses, avec et sans cuivre, de positionner d'une manière identique les uns par rapport aux autres, la source, le diaphragme et l'échantillon, afin que la même zone du grain choisi soit irradiée de la même façon dans les deux cas. De même, l'attaque des nitrates, destinée à révéler les traces laissées par les canalons, a été réalisée simultanément pour les deux poses.

Les poses ont été réalisées sous vide primaire.

I.3. - Dépouillement des canaligraphies.

La technique employée est le comptage au microscope optique des traces formées par les canalons dans le nitrate.

Le comptage des traces constituant deux figures, l'une provenant d'un échantillon de plomb pur, l'autre du même échantillon chargé en cuivre, permet de calculer le coefficient de décanalisation χ qui s'écrit / 104 / :

$$\chi = \frac{N_o - N_i}{N_o} \qquad (I.1)$$

où N_o est le nombre de traces correspondant à la feuille de plomb pur et N_i à la même feuille contenant du cuivre. On observe une décanalisation si $N_i < N_o$.

II - Résultats.

Des mesures du coefficient de décanalisation à partir de la relation (1) ont été faites sur deux échantillons différents. Les résultats sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Echantillon	Nombre total de traces		χ
	Pose 1 (sans Cu)	Pose 2 (avec Cu)	
1	3184	3302	- 0,04
2	3227	3145	+ 0,025

Nous voyons donc que ces résultats ne mettent pas en évidence la décanalisation des canalons par les atomes de cuivre. Les variations du nombre de traces entre la première pose et la seconde sont de signes contraires et de plus, ne dépassent pas l'erreur statistique due au comptage qui est ici de l'ordrede 5,6 % soit environ 180 traces.

Si à la suite de QUILLICO/ 105 / on évalue à 0,1 l'erreur absolue commise sur la mesure de χ avec cette technique expérimentale (erreur statistique, erreur de positionnement etc ...) on peut estimer la section de décanalisation maximale de chaque atome de cuivre telle qu'un effet soit décelable.

L'expression donnant le coefficient de décanalisation χ est la suivante / 104 / :

$$\chi = 1 - \exp\ (-D_p\ \bar{\lambda}) \qquad (I.2)$$

où D_p est le nombre d'atomes de cuivre par cm^2 dans les plans perpendiculaires à la direction moyenne de canalisation et $\bar{\lambda}$ la section moyenne de décanalisation par interstitiel.

Le calcul a été fait avec la plus récente valeur de solubilité du cuivre dans le plomb c'est-à-dire $1,3 \times 10^{-3}$ at % à 321 °C / 106 /. On trouve $D_p = 1,1 \times 10^{15}$ at/cm^2.

Avec $\chi = 0,1$ on obtient alors :

$$\bar{\lambda} = 0,96\ \mathring{A}^2$$

correspondant à un rayon de décanalisation de $0,55\ \mathring{A}$.

Il faudrait donc que le rayon de décanalisation de l'atome de cuivre soit supérieur à $0,55\ \mathring{A}$ pour qu'on puisse déceler un effet par notre méthode.

Comparons les résultats précédents à la distance minimale d'approche de THOMAS-FERMI d'un atome de cuivre par une particule α donnée par la relation :

$$a_{TF} = 0,8853 \times a_H\ (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$$

où Z_1 désigne le numéro atomique du cuivre, Z_2 celui de la particule α, $a_H = 0,529\ \mathring{A}$ est le rayon de la première orbite de BOHR.

On trouve : $a_{TF} = 0,14$ Å. Cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue pour le rayon de décanalisation minimal.

CONCLUSION.

Comme l'a constaté QUILLICO dans le cas de l'hydrogène dans le nickel / 105 /, il semble qu'il n'est pas possible par notre méthode de mesurer l'effet de la décanalisation des atomes de cuivre dans le plomb. Il faudrait pour cela augmenter la quantité de cuivre dissoute, ce qui n'est pas possible car nous sommes limités par la solubilité maximale mesurée au voisinage du point de fusion ($1,3 \times 10^{-3}$ at % à 321 °C). Notons que pour déceler l'influence des atomes d'hydrogène sur la décanalisation des particules α dans le palladium / 105 /, une concentration d'hydrogène de 0,5 à 1 at % est nécessaire.

ANNEXE II

ETUDE D'UN ALLIAGE VANADIUM-FER (5 AT % DE Fe) PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

INTRODUCTION.

L'étude des alliages vanadium-fer par spectrométrie MÖSSBAUER entre dans le cadre de l'étude du mécanisme de diffusion dans les métaux cubiques centrés dits anormaux pour la diffusion tel que le vanadium. Le vanadium seul ne donnant pas lieu à un effet MÖSSBAUER notable, nous avons élaboré un alliage V-Fe très faiblement chargé en fer naturel, dont le Fe^{57} qu'il contient est très favorable à l'observation du phénomène désiré.

Pour interpréter la courbure des courbes $\log D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (ou D est le coefficient d'autodiffusion et T la température absolue) de l'autodiffusion du V / 60 /, on avance généralement l'hypothèse de deux mécanismes de diffusion simultanés, mais majoritaires chacun dans des domaines de température distincts : bilacunes dans le domaine de haute température, lacunes ou interstitiels dans le domaine de plus basse température. Il s'agit donc d'étudier la structure des pics d'absorption résonnante et leur évolution en fonction de la température.

Nous avons choisi d'étudier un alliage V-Fe à 5 at % de fer

naturel, cette concentration donnant une teneur en Fe^{57} suffisante pour l'obtention d'un effet MÖSSBAUER notable. D'autre part, l'intérêt de cet alliage est qu'il est cubique centré et stable de la température ambiante à 1850°C sa température de fusion. De plus le vanadium peut être obtenu assez facilement semble-t-il à l'état monocristallin et il s'oxyde relativement peu. Il se prêterait donc mieux à une expérience de mesure simultanée de longueur et de paramètre, si jamais on l'envisageait, afin de confirmer le cas échéant, les conclusions que l'on pourrait tirer des spectres MÖSSBAUER.

I - Elaboration.

Un alliage V-Fe à 5 at % de fer a été élaboré par fusion à l'arc dans un moule parallélépipédique 20 x 12 x 3 mm^3. La plaquette ainsi obtenue a été homogénéisée 13 heures à 1080°C, ce qui a conduit à des grains polygonaux de 0,2 mm de diamètre en moyenne et à une parfaite homogénéité (micrographie). Le bain d'attaque chimique utilisé se compose pour 100 cc, de 10 cc de HF, 45 cc de HNO_3, 45 cc d'eau distillée.

Un premier laminage à froid avec des passes de 0,1 mm nous a permis d'atteindre facilement l'épaisseur de 0,2 mm. Trois cycles de recuit de restauration-laminage conduisent à l'épaisseur finale :

- 1ère restauration 3 heures à 1100°C puis laminage jusqu'à 100 μ
- 2ème restauration identique puis laminage jusqu'à 60 μ

- 3ème restauration puis laminage jusqu'à l'épaisseur finale.

L'épaisseur finale varie cependant légèrement le long de la feuille laminée (de 33 à 45 μ). Un dernier recuit de restauration supprime la texture et diminue légèrement la fragilité de la feuille.

L' analyse chimique de la teneur en fer et en oxygène a été effectuée au service de chimie. Elle a permis de préciser la concentration exacte en fer qui est de 4,9 at % et de vérifier que l'alliage n'a pas absorbé une trop grande quantité d'oxygène pendant sa préparation (420 $\pm$ 40 ppm).

Une analyse à la microsonde électronique a montré que l'alliage était homogène en fer et en vanadium. Nous avons préparé aussi des échantillons d'alliage hypertrempé à partir de l'état liquide par la méthode du " splat-cooling " / 165, 166, 167 /. Leurs épaisseurs sont de 50 μ environ. Nous avons vérifié à l'aide des rayons X que la structure de l'alliage hypertrempé est bien cubique et non pas amorphe.

II - Résultats.

Les manipulations de spectrométrie MÖSSBAUER ont été effectuées par le professeur JANOT au laboratoire de Physique du Solide de l' Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l' Industrie des Mines de NANCY / 63 /.

L' alliage a été étudié par effet MÖSSBAUER, en faisant varier la température d'observation entre 80 et 1100°K. Vers 700°K on a observé une discontinuité dans les variations de la fraction d'effet sans recul et du déplacement isomérique. Simultanément, les deux pics qui constituent le spectre voient leurs amplitudes relatives

brusquement modifiées. Les caractéristiques MÖSSBAUER de l'échantillon hypertrempé sont celles du matériau avant la trempe.

Ces résultats expérimentaux s'interprètent en supposant qu'à partir de 700 K certains atomes de fer commencent à occuper les sites interstitiels du réseau cubique centré du vanadium. De plus, la décroissance de la fraction d'effet sans recul en fonction de la température, plus rapide que la loi linéaire classique s'explique par la diffusion des atomes de fer en positions interstitielles. L'énergie d'activation liée à ce processus de diffusion a été trouvée égale à 3,4 kcal/mole.

Cette expérience nous renseigne donc sur la position et le mouvement des atomes de fer dans le réseau de vanadium jusqu'à 830°C. En revanche elle ne nous apprend rien sur l'autodiffusion du vanadium. Elle est cependant fort intéressante car l'hétérodiffusion du fer dans le vanadium est connue / 62 / et l'on sait que la courbe $\text{Log } D_V^{Fe} = f(\frac{1}{T})$ se compose de deux demi-droites dont l'intersection se situe vers 1350°C comme pour la courbe analogue correspondant à l'autodiffusion du vanadium.

Cependant, l'énergie d'activation trouvée par effet MÖSSBAUER (3,4 kcal/mole) est très éloignée des mesures directes par traceurs / 62 /. COLEMAN et coll. trouvent en effet :
$D = 2280 \exp(-101500/RT)$ pour le mécanisme de haute température ($T > 1350°C$) et $D = 0,094 \exp(-67000\ RT)$ pour le mécanisme de basse température.

Des mesures d'effet isotopique leur permettent de préciser qu'à basse température ($800 < T < 1350°C$) le mécanisme de diffusion est lacunaire et qu'à haute température, c'est probablement

la contribution des bilacunes qui est prédominante. Les résultats obtenus par effet MÖSSBAUER peuvent peut-être s'expliquer en supposant que dans le domaine de température étudié, l'effet MÖSSBAUER est surtout sensible au déplacement des atomes de fer placés en interstitiel. Donc en supposant que le coefficient de diffusion global du fer puisse se mettre sous la forme :

$$D = \frac{C_I}{C_I + C_S} D_I + \frac{C_S}{C_I + C_S} D_S \qquad /44/ \text{ (équation 69)}$$

(où C_S et C_I sont les concentrations respectives d'atomes de fer en substitution et en insertion, D_S et D_I les coefficients de diffusion correspondants) cela signifierait que l'effet MÖSSBAUER a mesuré D_I, mais que C_I étant très faible par rapport à C_S on a : $C_I D_I \ll C_S D_S$ et la méthode par traceur ne mesure que $D = \frac{C_S D_S}{C_I + C_S} \simeq D_S$ le coefficient de diffusion par monolacunes.

L'enthalpie d'activation mesurée par effet MÖSSBAUER étant très faible (3400 cal/mole) il est vraisemblable qu'elle mesure l'enthalpie de migration des atomes de fer diffusant dans le vanadium par un processus direct.

BIBLIOGRAPHIE

/ 1 / Y. ADDA et J. PHILIBERT, La diffusion dans les solides, P.U.F. (1966).

/ 2 / R.N. JEFFERY and D. LA ZARUS, J. Applied Physics 41, N° 7 (1970) 3186.

/ 3 / N.H. NACHTRIEB, J.A. WEIL, E. CATALANO and A.W. LAWSON, J. of Chem. Phys. 20, N° 8 (1952) 1189

/ 4 / S.A. RICE, Phys. Rev. 112, N° 3 (1958) 804.

/ 5 / S.A. RICE, N.H.NACHTRIEB, J. Chem. Phys. 31, N° 1 (1959) 139.

/ 6 / C.P. FLYNN, Point Defects and Diffusion, Clarendon Press, Oxford (1972).

/ 7 / C. ZENER, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, édité par W. SCHOCKLEY, John Wiley and Sons, New York (1952).

/ 8 / H. BRAUNE, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 110 (1924) 147 cité par W. SEITH dans : Diffusion in Metallen (Springer, Berlin, 1955) p. 89.

/ 9 / J. VAN LIEMPT, Z. Anorg. u. allgem. Chem. 195 (1931) 366 cité par W. SEITH (voir référence 8).

/ 10 / J. VAN LIEMPT, Z. Physik 96 (1935) 534.

/ 11 / G.J. DIENES, J. Appl. Phys. 21 (1950) 1189.

/ 12 / N.H. NACHTRIEB, G.S. HANDLER, Acta. Met. 2 (1954) 797.

/ 13 / N.H. NACHTRIEB, H.A. RESING, S.A. RICE, J. Chem. Phys. 31, N° 1 (1959) 135.

/ 14 / O.D. SHERBY, M.T. SIMNAD, Trans. Am. Soc. Metals 54 (1961) 227.

/ 15 / A.D. LE CLAIRE dans Diffusion in Body Centered Cubic Metals p. 157, American Society for Metals (1965).

/ 16 / O.D. SHERBY, J.L. ROBBINS, A. GOLDBERG, J. Appl. Physics 41 (1970) 3961.

/ 17 / R.F. MEHL, M. SWANSON, G.M. POUND, Acta. Met. 9 (1961) 256.

/ 18 / G.B. GIBBS, Acta. Met. 12 (1964) 673.

/ 19 / W. LANGE, Z. Metallk. 57 (1966) 653.

/ 20 / K. MUKHERJEE, Phil. Mag. 12 (1965) 915.

/ 21 / K. MUKHERJEE, Trans. AIME 236 (1966) 1324.

/ 22 / L.A. LINDEMANN, Physik. Z. 11 (1910) 609.

/ 23 / G.M. NEUMANN, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 56 (1967) 342.

/ 24 / E. RAPOPORT, J. Chem. Phys. 44, N° 9 (1966) 3581.

/ 25 / F.E. SIMON et G. GLATZEL, Z. Anorg. Allgem. Chem. 178 (1929) 309 ; F.E. SIMON, Z. Elektrochem. 35 (1929) 618.

/ 26 / S. E. BABB, Rev. Mod. Phys. 35 (1963) 400.

/ 27 / N.H. NACHTRIEB, C. COSTON dans Physics of Solids at High Pressure, édité par C.T. TOMIZUKA et R.M. EMRICK (Academic, New York, 1965), p. 336.

/ 28 / L.C. CHHABILDAS, H.M. GILDER, Phys. Rev. B, 5, N° 6 (1972) 2135.

/ 29 / B.J. BUESCHER, H.M. GILDER, N. SHEA, Phys. Rev. B, 7, N° 6 (1973) 2261.

/ 30 / N.H. NACHTRIEB, J. PETIT, J. WEHRENBERG, J. Chem. Phys. 26, N° 1 (1957) 106.

/ 31 / R.L. ROWLAND, N.H. NACHTRIEB, J. Phys. Chem. 67 (1963) 2817.

/ 32 / H.A. RESING, N.H. NACHTRIEB, J. Phys. Chem. Solids 21 (1961) 40.

/ 33 / R.W. KEYES, J. Chem. Phys. 29 (1958) 467.

/ 34 / K. COMPAAN, Y. HAVEN, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 1498.

/ 35 / J.A. CORNET, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 1489.

/ 36 / A.LANGUILLE, M.P. DARIEL, D. CALAIS, B. COQBLIN Mém. Scient. Revue de Métal. 70 (1973) 241.

/ 37 / H.R. PANETH, Phys. Rev. 80 (1950) 708.

/ 38 / L. TEWORDT, Phys. Rev. 109 (1958) 61.

/ 39 / R.A. JOHNSON, Thèse Rensslaer. Polyt. Inst. (1962).

/ 40 / R.A. JOHNSON, E. BROWN, Phys. Rev. 127 (1962) 446.

/ 41 / A. SEEGER, Phys. Stat. Sol. 38 (1970) 235.

/ 42 / S.J. ROTHMAN, J.N. MUNDY, J. Appl. Phys. 43 N° 4 (1972) 2000.

/ 43 / C.S. FULLER, J.A. DITZENBERGER, J.D. STRUTHERS, K.B. WOLFSTIRN, Phys. Rev. 93 (1954) 1182.

/ 44 / F.C. FRANK, D. TURNBULL, Phys. Rev. 104 (1956) 617.

/ 45 / B.F. DYSON, T.R. ANTHONY, D. TURNBULL, J. Appl. Phys. 37, N° 6 (1966) 2370.

/ 46 / E.W. HART, Acta. Met. 5 (1957) 597.

/ 47 / R.N. JEFFERY, Phys. Rev. B, 3, N° 12 (1971) 4044.

/ 48 / G. LEIBFRIED, Z. Phys. 127 (1950) 344.

/ 49 / K.K.KELLEY, E.G. KING Bulletin 592 (1961) Bureau of Mines.

/ 50 / R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI, Phys. Rev. 117 (1960) 52; 119 (1960) 600; 125 (1962) 862 ; 129 (1963) 1533.

/ 51 / B.T.A. Mc KEE, W. TRIFTSHAUSER, A.T. STEWART, Phys. Rev. Letters, 28, N° 6 (1972) 358.

/ 52 / M.D. FEIT, Phys. Rev. B, 5, N° 6 (1972) 2145.

/ 53 / B.N.N. ACHAR, Phys. Rev. B, 2, N° 10 (1970) 3848.

/ 54 / A. SEEGER, G. SCHOTTKY, D. SCHUMACHER. Phys. Status Solidi, 11 (1965) 363.

/ 55 / A. SEEGER, D. SCHUMACHER, Mater. Sci. Eng. 2 (1967) 31.

/ 56 / R.F. PEART, J. ASKILL, Phys. Stat. Sol. 23 (1967) 263.

/ 57 / G.M. NEUMANN, Diffusion Processes. Vol 1. p. 329. Edité par J.N. SHERWOOD, A.V. CHADWICK, W.M. MUIR, F.L. SWINTON (1971). GORDON and BREACH Science Publishers (London, New York, Paris).

/ 58 / H. MEHRER, P. KUNZ, A. SEEGER, Discussion Meeting Defects in Refract. Metals, Mol (Belgique), Septembre 1971.

/ 59 / A. SEEGER, J. Less-Common Metals 28 (1972) 387.

/ 60 / R.F. PEART, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1853.

/ 61 / J. PELLEG, Phil. Mag. 29 (1974) 383.

/ 62 / M.G. COLEMAN, C.A. WERT, R.F. PEART, Phys. Rev. 175 (1968) 788.

/ 63 / C. JANOT, B. GEORGE, J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 1023.

/ 64 / C.M. WALTER, N.L. PETERSON, Phys. Rev. 178 (1969) 922.

/ 65 / T. HEUMANN, R. IMM, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1613.

/ 66 / R.E. HANNEMAN, R.E. OGILVIE, H.C. GATOS, Trans. AIME, 233 (1965) 691.

/ 67 / J.N. MUNDY, Phys. Rev. B, 3, N° 8 (1971) 2431.

/ 68 / J.N. MUNDY, T.E. MILLER, R.J. PORTE, Phys. Rev. B, 3, N° 8 (1971) 2445.

/ 69 / A. LODDING, J.N. MUNDY, A. OTT, Phys. Stat. Sol., 38 (1970) 559.

/ 70 / D.C. AILION, C.P. SLICHTER, Phys. Rev. 137 (1965) A 235.

/ 71 / R.C. BROWN, J. WORSTER, N.H. MARCH, R.C. PERRIN, R. BULLOUGH, Phil. Mag. 23 (1971) 555.

/ 72 / M.D. FEIT, Phil. Mag. 25 (1972) 769.

/ 73 / J. HINO, C.T. TOMIZUKA, C. WERT, Acta. Met. 5 (1957) 41.

/ 74 / G.A. SHIRN, Acta. Met. 3 (1955) 87.

/ 75 / J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY, E.E. STANSBURY, Acta. Met. 12 (1964) 1033.

/ 76 / J.I. FEDERER, T.S. LUNDY, Trans. AIME, 227 (1963) 592.

/ 77 / F.R. WINSLOW, T.S. LUNDY, Trans AIME, 233 (1965) 1790.

/ 78 / N.E. DE RECA, E. WALSOE, C.M. LIBANATI, Acta. Met. 16 (1968) 1297.

/ 79 / T.S. LUNDY, F. WINSLOW, R.E. PAWEL, C.J. Mc HARGUE, Trans. AIME, 233 (1965) 1533.

/ 80 / D.B. LANGMUIR, R.L. EAGER, Phys. Rev., 89 (1953) 911.

/ 81 / R.E. PAWEL, T.S. LUNDY, J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 937.

/ 82 / J. ASKILL, D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 11 (1965) 467.

/ 83 / W. DANNEBERG, E. KRAUTZ, Z. Naturforsch. 16 a (1961) 854.

/ 84 / J. ASKILL, D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 997.

/ 85 / W. DANNEBERG, Metall. 15 (1961) 977.

/ 86 / R.L. ANDELIN, J.D. KNIGHT, M. KAHN, Trans. AIME 233 (1965) 19.

/ 87 / S.J. ROTHMAN, L.T. LLOYD, R. WEIL, A.L. HARKNESS, Trans. AIME, 218 (1960) 605.

/ 88 / D.W. JAMES, G.M. LEAK, Phil. Mag. 44 (1966) 701.

/ 89 / J.A. CORNET, Thèse Orsay (1970).

/ 90 / M.P. DARIEL, D. DAYAN, A. LANGUILLE, Phys. Rev. B, 4 (1971) 4348.

/ 91 / A. LANGUILLE, D. CALAIS, B. COQBLIN, J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 1461.

/ 92 / M.P. DARIEL, Phil. Mag. 28 (1973) 915.

/ 93 / M.P. DARIEL, G. EREZ, G.M.J. SCHMIDT, Phil. Mag., 19 (1969) 1045.

/ 94 / M. FROMONT, Thèse Orsay (1975).

/ 95 / M. FROMONT, A. LANGUILLE, D. CALAIS, J. Phys. Chem. Solids., 35 (1974) 1367.

/ 96 / A. LANGUILLE, Thèse Orsay 1974 et A. LANGUILLE, D. CALAIS, M. FROMONT, J. Phys. Chem. Solids., 35 (1974) 1373.

/ 97 / G.V. KIDSON, Can. J. Phys., 41 (1963) 1563.

/ 98 / H.M. GILDER, Communication personnelle. Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (1974).

/ 99 / N.L. PETERSON, S.J. ROTHMAN, Phys. Rev., 136, N° 3A, (1964) A 842.

/ 100 / A. ASCOLI, E. GERMAGNOLI, L. MONGIN, Nuovo Cimento, 4 (1956) 123.

/ 101 / A. ASCOLI, J. Inst. Metals., 89 (1961) 218.

/ 102 / P.N. TOMLINSON, A. HOWIE, Phys. Letters, 27 A (1968) 491.

/ 103 / G. DELSARTE, Rapport CEA-R. 4027 (1970).

/ 104 / Y. QUERE, Rapport CEA-R. 3606 (1968).

/ 105 / J.J. QUILLICO, Rapport CEA-R. 4532.

/ 106 / J.N. MUNDY, J.W. MILLER, S.J. ROTHMAN, Phys. Rev. B, 10, N° 6 (1974) 2275.

/ 107 / L.M. LEVINSON, F.R.N. NABARRO, Acta. Met., 15 (1967) 785.

/ 108 / L.A. GIRIFALCO, Scripta Met., 1 (1967) 5.

/ 109 / A.S. NOWICK, G.J. DIENES, Phys. Stat. Sol., 24 (1967) 461.

/ 110 / H.M. GILDER, L.C. CHHABILDAS, Phys. Rev. letters., 26 (1971) 1027.

/ 111 / T.H. BLEWITT, Proceedings of the international School of Physics ENRICO FERMI, (1962) p. 630.

/ 112 / K. ISEBECK, F. RAU, W. SCHILLING, K. SONNENBERG, P. TISCHER, H. WENZL, Phys. Stat. Sol., 17 (1966) 259.

/ 113 / P. EHRHART, W. SCHILLING, Phys. Rev. B, 8 (1973) 2604.

/ 114 / H.G. COOPER, J.S. KOEHLER, J.W. MARX, Phys. Rev., 97 (1955) 599.

/ 115 / J. PONSOYE, Radiation Effects, 8 (1971) 13.

/ 116 / J.A.C. MARPLES, A. HOUGH, M.J. MORTIMER, A. SMITH, J.A. LEE, Plutonium 1970 and other Actinides Conference, Santa Fe. W.N. MINER, ed. (AIME New York) p. 623.

/ 117 / J. JACQUEMIN, Rapport CEA-R. 4386 (1973) et J. JACQUEMIN, R. LALLEMENT, Physics letters, 33 A (1970) 384.

/ 118 / Y. ADDA, A. KIRIANENKO, J. Nucl. Mater., 1 (1959) 120.

/ 119 / M. BEYELER, Y. ADDA, Référence 27, p. 349.

/ 120 / R.F. PEART, Phys. Stat. Solidi, 20 (1967) 545.

/ 121 / C. ZENER, " Elasticity and Anelasticity of Metals ", Univ. of Chicago Press, Chicago, Illinois (1948).

/ 122 / H.I. AARONSON, P.G. SHEWMON, Acta. Met., 15 (1967) 385 ; G.B. GIBBS, Acta. Met., 15 (1967) 1675 ; H.I. AARONSON, P.G. SHEWMON, Acta. Met., 15 (1967) 1676.

/ 123 / E.S. FISHER, D. DEVER, Communication présentée à la Conférence Internationale sur le Titane, Londres, Mai 1968.

/ 124 / A.J. MORTLOCK, D.H. TOMLIN, Phil. Mag., 4 (1959) 628.

/ 125 / J. ASKILL, T.S. LUNDY, J. Metals, 17 (1965) 1054.

/ 126 / G.V. KIDSON, J.S. KIRKALDY, Phil. Mag., 20 (1969) 1057.

/ 127 / N.L. PETERSON, Solid State Physics, Vol. 22, Edité par F. SEITZ, D. TURNBULL, H. EHRENREICH, Academic Press, New York (1968).

/ 128 / G.V. KIDSON, J. Mc GURN, Can. J. Phys., 39, N° 8 (1961) 1146 ; Référence / 15 /.

/ 129 / D. GRAHAM, E.R. HANES, Jr, NASA TN D-5905, juillet 1970.

/ 130 / R.A. HULTSCH, R.G. BARNES, Phys. Rev., 125, N° 6 (1962) 1832.

/ 131 / A.L. RUOFF, Référence 27, p. 378.

/ 132 / M. BOIDRON, P. COTILLARD, M. FROMONT, G. MARBACH, Communication personnelle, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (1975).

/ 133 / S.G. FISHMAN, R.N. JEFFERY, Phys. Rev. B, 3, N° 12, (1971) 4424.

/ 134 / R.N. JEFFERY, D. GUPTA, Phys. Rev. B, 6, N° 12 (1972) 4432.

/ 135 / R.H. DICKERSON, R.C. LOWELL, C.T. TOMIZUKA, Phys. Rev. 137 (1965) A 613.

/ 136 / M. BEYELER, Y. ADDA, J. Phys., 29 (1968) 345.

/ 137 / F.R. BONANNO, C.T. TOMIZUKA, Phys. Rev., 137 (1965) A 1264.

/ 138 / P.B. Mc ARDLE, C.T. TOMIZUKA, Bull. Am. Phys. Soc., 13 (1968) 489.

/ 139 / B.M. BUTCHER, H. HUTTO, A.L. RUOFF, Appl. Phys. Letters, 7 (1965) 34.

/ 140 / J.B. HUDSON, R.E. HOFFMAN, Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961) 761.

/ 141 / G. MARBACH, Communication personnelle, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (1975).

/ 142 / G.W. TICHELAAR, D. LAZARUS, Phys. Rev., 113 (1959) 438.

/ 143 / E.D. ALBRECHT, C.T. TOMIZUKA, J. Appl. Phys., 35 (1964) 3560.

/ 144 / J.I. GOLDSTEIN, R.E. HANNEMAN, R.E. OGILVIE, Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 812.

/ 145 / M. BEYELER, Rapport CEA-R-3715.

/ 146 / H.B. HUNTINGTON, F. SEITZ, Phys. Rev., 61 (1942) 315 ; H.B. HUNTINGTON, Phys. Rev., 61 (1942) 325.

/ 147 / N.L. PETERSON, Phys. Rev., 136, N° 2 A (1964) A 568.

/ 148 / A. SEEGER, D. SCHUMACHER, Materials Science and Engineering, 2 (1967) 31 ; H. BAKKER, Phys. Stat. Sol., 28 (1968) 569.

/ 149 / A. SEEGER, H. MEHRER, Phys. Stat. Sol., 29 (1968) 231.

/ 150 / D. SCHUMACHER, A. SEEGER, O. HÄRLIN, Phys. Stat. Sol., 25 (1968) 359.

/ 151 / H. MEHRER, A. SEEGER, Crystal Lattice Defects, 3 (1972) 1.

/ 152 / H. MEHRER, A. SEEGER, Phys. Stat. Sol., 35 (1969) 313.

/ 153 / H. MEHRER, A. SEEGER , Phys. Stat. Sol., 39 (1970) 647.

/ 154 / S.J. ROTHMAN, N.L. PETERSON, Phys. Stat. Sol., 35 (1969) 305.

/ 155 / S.J. ROTHMAN, N.L. PETERSON, J.T. ROBINSON, Phys. Stat. Sol., 39 (1970) 635.

/ 156 / R.M. EMRICK, Phys. Rev., 122 (1961) 1720.

/ 157 / R.M. EMRICK, P.B. Mc ARDLE, Phys. Rev., 188 (1969) 1156.

/ 158 / T.S. LUNDY, J.F. MURDOCK, J. Appl. Phys., 33 (1962) 1671.

/ 159 / T.G. STOEBE, R.D. GULLIVER, T.O. OGURTANI, R.A. HUGGINS, Acta Met.,13 (1965) 701.

/ 160 / F.Y. FRADIN, T.J. ROWLAND, Appl. Phys. Letters, 11 (1967) 207.

/ 161 / R. BALLUFFI, T. VOLIN, Communication personnelle citée dans la référence / 160 /.

/ 162 / N.L. PETERSON, S.J. ROTHMAN, Phys. Rev. B, 1 (1970) 3264.

/ 163 / A. SEEGER, D. WOLF, H. MEHRER, Phys. Stat. Sol. (b), 48 (1971) 481.

/ 164 / R.R. BOURASSA, D. LAZARUS, D.A. BLACKBURN, Phys. Rev., 165 (1968) 853.

/ 165 / P. DUWEZ, R.H. WILLENS, Trans. AIME, 227 (1963) 362.

/ 166 / P. PIETROKOWSKY, Rev. Sci. Instrum., 34 (1963) 445.

/ 167 / J. DIXMIER, A. GUINIER, Mem. Scient. Rev. Met., 64 (1967) 52.

/ 168 / A.J. ARDELL, Acta. Met., 11 (1963) 591.

/ 169 / M. P. DARIEL, Ph. D. Thesis, Haïfa. Israël. Novembre 1968.

/ 170 / R.E. TATE, E.M. CRAMER, Trans. AIME, 230 (1964) 639.

/ 171 / D. CALAIS, J.P. ZANGHI, J. Nucl. Mat., 39 (1971) 350.

/ 172 / C. CHARISSOUX, D. CALAIS, G. GALLET, J. Phys. Chem. Sol. (sous presse).

/ 173 / J. A. C. MARPLES, R.O.A. HALL, J. Nucl. Mat., 42 (1972) 212.

/ 174 / W.H. ZACHARIASEN dans " The Metal Plutonium " p. 99, Edité par A.S. COFFINBERRY et W.N. MINER, The University of Chicago Press (1961).

/ 175 / D.A. WIGLEY, Cryogenics, Décembre 1966, p. 359.

/ 176 / A. LEFORT, Thèse Poitiers, 1972.

/ 177 / A. BALLAGNY. Rapport CEA-R-3880 (1969).

/ 178 / C-H. de NOVION, Thèse, Orsay (1970), Figure 9.

/ 179 / K.A. GSCHNEIDNER, R.O. ELLIOT, J.T. WABER, Acta Met., 11 (1963) 947.

/ 180 / J.P. GENTHON, P. CHABRY, M. CANCE, Note CEA-N-1294 (1971).

/ 181 / G.H. KINCHIN, R.S. PEASE, J. Nucl. Energy, 1 (1955) 200.

/ 182 / J. LINDHARD, V. NIELSON, M. SCHARFF, P.V. THOMSEN, Kgl. Danske Vidénskab Selskab, Matfys. Medd., 33 (1963) N° 10.

/ 183 / M.J. NORGETT, M.T. ROBINSON, I.M. TORRENS, AERE. TP 494 (1974).

/ 184 / M.T. ROBINSON, dans " Nuclear Fusion Reactors ", (British Nuclear Energy Society, Londres, 1970) p. 364.

/ 185 / I.M. TORRENS, M.T. ROBINSON, dans " Radiation - Induced Voids in Metals ", édité par J.W. CORBETT et L.C. IANNIELLO, U.S.A.E.C. Report CONF-710601, 1972, p. 739.

/ 186 / J. SOULLARD, Communication Personnelle, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (1973).

/ 187 / J. FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids, 1 (1956) 175.

/ 188 / H.H. HILL, Physica, 55 (1971) 186.

/ 189 / A.E. KAY, P.F.T. LINFORD, dans Plutonium 60, Edité par E. GRISON, W.B.H. LORD, R.D. FOWLER (Cleaver Hume Press, London) p. 14.

/ 190 / H.B. HUNTINGTON, Phys. Rev., 91 (1953) 1092.

/ 191 / R. LALLEMENT, P. SOLENTE, Plutonium 1965, p. 147, Proceedings of the Third International Conference on Plutonium, London 1965. Edité par A.E. KAY, M.B. WALDRON, The Institute of Metals (1967).

/ 192 / J.A. BRINKMAN, J. Appl. Phys. 25, N° 8 (1954) 961.

/ 193 / D.A. WIGLEY , Proc. of Royal Soc. (London) 284 (1965) 344.

/ 194 / R.O. ELLIOT, A.M. RUSSELL, B.C. GIESSEN, J. Mat. Science, 8 (1973) 1325.

/ 195 / P. DUWEZ, Trans. ASM, 60 (1967) 607.

/ 196 / B.C. GIESSEN, C.N.J. WAGNER, dans " Physics and Chemistry of Liquid Metals ", édité par S.Z. BEER (Marcel Dekker, New York, 1972) p. 633.

/ 197 / P.G. MARDON, J.P. EVANS, D.J. HODKIN, J.M. NORTH, J.H. PEARCE, référence / 189 / p. 329.

/ 198 / R. BOUCHER, référence / 189 /.

/ 199 / A. PADEL, Y. GUERIN, Communication Personnelle, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, (1971) ; P.E. ARMSTRONG, D.T. EASH, J.E. HOCKETT, J. Nucl. Mat., 45 (1972/73) 211.

/ 200 / C. WEINBERG, Thèse Orsay (1971), p. 88.

/ 201 / J. LETEURTRE, Y. QUERE, Irradiation Effects in Fissile Materials, p. 21, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London (1972).

/ 202 / D. GRAHAM, J. Appl. Phys., 40, N° 6, (1969) 2386.

/ 203 / B.J. BUESCHER, R.M. EMRICK, Phys. Rev. B, 1, N° 10 (1970) 3922.

/ 204 / Y. QUERE, " Défauts Ponctuels dans les métaux ", Edité par MASSON et Cie, Paris (1967).

/ 205 / V.M. CHENG, P.C. ALLEN, D. LAZARUS, Appl. Phys. Letters, 26, N° 1 (1975) 6.

/ 206 / F.P. BUNDY, J.Appl. Phys., 32, N° 3 (1961) 483 ; I.C. GETTING, G.C. KENNEDY, J. Appl. Phys., 41, N° 11, (1970) 4552 ; D. LAZARUS, R.N. JEFFERY, J.D. WEISS, Appl. Phys. Letters, 19, N° 10, (1971) 371.

/ 207 / J.A.C. MARPLES, J. less Common Metals, 2 (1960) 331 ; J.M. TAYLOR, J. Nucl. Mat., 30 (1969) 346 ; F.H. ELLINGER, C.C. LAND, Référence / 116 / p. 686 ; D.F. BOWERSOX , J.A. LEARY, USAEC Report LA-3742, Los Alamos Scientific Laboratory, 1967.

/ 208 / J.A.C. MARPLES, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 521.

/ 209 / R.G. LIPTAI, R.J. FRIDDLE, J. Nucl. Mat, 21 (1967) 114.

/ 210 / J.R. MANNING, Phys. Rev., 116 (1959) 819.

/ 211 / J.R. MORGAN, Référence / 116 / p. 669.

/ 212 / D. LAZARUS, Phys. Rev., 93 (1954) 973.

/ 213 / A.D. LE CLAIRE, Phil. Mag., 7 (1962) 141.

/ 214 / R. JULLIEN, Thèse Orsay (1974) ; R. JULLIEN, E. GALLEANI D'AGLIANO, B. COQBLIN, J. Low. Temp. Phys., 10, N° 5/6 (1973) 685.

Manuscrit reçu le 11 juillet 1975

TABLEAU I

Elément	D_{o1} cm^2/S	Q_1 kcal/mole	D_{o2} cm^2/S	Q_2 kcal/mole	T_f °K	$Q = 34\ T_f$ kcal/mole	Domaine de température °K	Références
Li	0,123	12,85			453	15,40	308 - 443	/ 69 /
Na	0,72	11,5	0,0057	8,53	370,8	12,60	194,5 - 370	/ 67 /
K	0,16	9,36			336,5	11,46	221 - 335	/ 68 /
Rb	0,23	9,40			311,8	10,60	250 - 311	/ 73 /
Tl	0,7	20			576	19,58	508 - 548	/ 74 /
Ti	$3,58 \times 10^{-4}$	31,2	1,09	60	1943	66,06	1173 - 1873	/ 75 /
Zr	$2,52 \times 10^{-4}$	30,7	0,37	61,6	2133	72,52	1173 - 2023	/ 76 /
Hf	$1,2 \times 10^{-3}$	38,7	0,33	68,4	2493	84,76	2073 - 2473	/ 77 // 78 /
V	2,88	73,94	173	97,75	2190	74,46	997 - 2115	/ 61 /
	0,39	73,82	194	94,9	2190	74,46	1153 - 2133	/ 60 /
Nb	0,47	95,1	200	125,1	2731	92,85	1173 - 2673	/ 79 /
Ta	0,10	99,1	16,3	132,6	3253	110,6	1473 - 3073	/ 80 // 81 /
Cr	0,2	73,7			2148	73,03	1273 - 1773	/ 82 /
Mo	$3,06 \times 10^{-2}$	89,75	63	131,1	2890	98,26	2073 - 2773	/ 83 / / 84 /
W	$4,64 \times 10^{-2}$	113,8	223	167,6	3653	124,2	2273 - 3573	/ 85 // 86 /
U	2×10^{-3}	28,5			1403	47,7	1053 - 1353	/ 87 /
Fe	2,01	57,5			1810	61,54	1038 - 1157 1701 - 1794	/ 88 /
Pu	3×10^{-3}	15,7			913	31,04	773 - 885	/ 89 /
Ce	7×10^{-3}	20,5			1077	36,62	1000 - 1073	/ 36 /
	$1,2 \times 10^{-2}$	21,5			1077	36,62	1000 - 1073	/ 90 /
La	0,11	29,9			1193	40,56	1143 - 1183	/ 91 /
	$1,3 \times 10^{-2}$	24,5			1193	40,56	1140 - 1173	/ 92 /
Pr	$8,7 \times 10^{-2}$	29,4			1208	41,07	1050 - 1200	/ 93 /
Gd	$8,5 \times 10^{-3}$	32,2			1588	53,99	1538 - 1585	/ 94 /
Eu	1	34,5			1098	37,33	773 - 1073	/ 94 /
Yb	0,12	28,9			1097	37,29	1003 - 1073	/ 95 /

TABLEAU II

Volumes d'activation pour l'autodiffusion dans différents métaux et alliages cubiques centrés exprimés en fractions de volume atomique

Métal ou alliage	ΔV / V	Références
Li	0,28	/ 130 /
Na	0,52	/ 3 /
	0,41	/ 130 /
	0,46(15°C);0,54(90°C)	/ 67 /
K	0,57	/ 131 /
Ti β	0,33	/ 47 /
U γ	0,45 (p > 4 kbars)	/ 119 /
Pu ϵ	- 0,34	/ 35 /
Ce δ	- 0,1	/ 96 /
Yb γ	0,59	/ 94 /
La γ	0,1	/ 132 /
Pr β	~ 0	/ 132 /
Fe Co 50 %	0,6	/ 133 /
Au Zn (50% Zn) ordonné Cs Cl	0,9	/ 134 /
Fe V α	0,45 - 0,6	/ 66 /

TABLEAU III

Volumes d'activation pour l'autodiffusion dans différents métaux et alliages cubiques faces centrées exprimés en fraction de volume atomique

Métal ou alliage	$\Delta V / V$	Références
Au	0,71	/ 135 /
	0,72	/ 136 /
Ag	0,90	/ 137 /
	0,88	/ 119 /
Cu	0,6	/ 138 /
	0,91	/ 136 /
Al	1,36	/ 139 /
	1,3	/ 136 /
Pb	0,71	/ 13 /
	0,64	/ 140 /
Ce γ	- 0,17	/ 141 /
Ag Zn (30% Zn)	0,54	/ 142 /
Ag^{110} dans Ag Au (34% Ag)	0,70	/ 143 /
Au^{198} dans Ag Au (34% Ag)	0,73	/ 143 /
Fe Ni γ	~0,8	/ 144 /
Fe V γ	~0,75	/ 66 /

TABLEAU IV

Comparaison entre les volumes d'activation expérimentaux et ceux déterminés par la relation de NACHTRIEB

Métal	ΔV exp $cm^3/mole$	$\Delta V = \Delta H \times \frac{\Delta V_f}{L_f}$ $cm^3/mole$	Références
Li	3,6	3,5	/ 130 /
Na	9,6	8,9	/ 130 /
K	26	19,5	à partir de : / 131 /
U γ	6	3,5	/ 145 /
Pu ϵ	- 4,9	- 5,2	/ 35 /
Ce δ	- 2,1	- 4,3	/ 96 /
Yb γ	15,7	16	/ 94 /
La γ	~ 2,20	2,20	/ 132 /
Pr β	~ 0	~ 0	/ 132 /
Au	7,2	6,8	/ 145 /
Ag	9,6	8,1	/ 137 /
	9,2	8,1	/ 145 /
Cu	6,4	8,6	/ 145 /
Pb	13	13	/ 13 /
Ce γ	- 3,4	- 6	/ 141 /

TABLEAU V

Elément		Structure	T_f en °K	Q kcal/mole	Q/T_f cal/mole et °K	Q/L_f
Pu	ϵ	cc	913	15,7	17,2	22,6
	δ	cfc	843	23,8	28,3	20,7
Ce	δ	cc	1077	20,9	20	17,4
	γ	cfc	1047	36,6	34,9	18
La	γ	cc	1197	29,9	24,9	14,9
	β	cfc	1190	45,1	37,9	16,7
Yb	γ	cc	1097	28,9	26,3	16,1
	α	hc	1092	35,0	32,1	15,7
Pr	β	cc	1208	29,4	24,3	17,8
	α	hc	1200			
Gd	β	cc	1588	32,2	20,3	13,2
Eu		cc	1098	34,5	31,4	14,1

TABLEAU VI

Analyse spectroscopique du plutonium utilisé pour l'autoirradiation

Impureté	ppm	Impureté	ppm
Fe	300	Be	<1
Si	30	Sb	<10
Mn	5	Sn	<5
Pb	20	Al	<30
Mg	25	Mo	<30
Cr	70	Cd	<10
Ni	90	Na	<50
Cu	3	Zn	<20
Ag	1	Co	<5
B	<1	In	<1

TABLEAU VII

Composition isotopique du plutonium utilisé pour l'autoirradiation

Isotope	at %
Pu 239	92,41
Pu 240	7,03
Pu 241	0,527
Am 241	0,028

TABLEAU VIII

Vitesses de contraction des alliages Pu Sc
Volumes de formation des paires de FRENKEL

at % Sc	0 Extrapolation linéaire	5	12	18
$\frac{\Delta L}{L} \times 10^6$ /h	- 10	- 7,3	- 3,8	- 0,6
$\frac{\Delta v_{pf}}{v_{at}}$	- 0,96	- 0,74	- 0,415	- 0,07

TABLEAU IX

Energie cédée au réseau sous forme de chocs pour une désintégration α
Parcours de la particule α et du noyau de recul dans les alliages Pu Sc

at % Sc	0	5 Interpolation	12	18 Extrapolation
Par la particule α en keV	17,55	17	16,45	15,9
Par le noyau de recul en keV	67,25	67,08	66,96	66,82
α: parcours en μ	14,5	14,8	15,2	15,5
Noyau : parcours Å	193	197	203	208

TABLEAU X

Elément	$\frac{V_{pf}}{V_{at}}$	Référence
Al cfc	1,0 1,2 1,9	/ 111 / / 112 / / 113 /
Cu cfc	0,6 0,7	/ 111 / / 114 /
Fe cc	1,0	/ 115 /
Mo cc	0,6	/ 115 /
W cc	0,16	/ 115 /
Uα + 0,6 pds Pu	0,58	à partir de / 116 /
UPu Mo	0,49	

TABLEAU XI

Alliage	Structure	Echauffement propre (E.P.) m W/ g	$V_{ID} = \frac{1}{L}\frac{dL}{dt}$	$\frac{V_{ID}}{E.P.} \times 10^6$	Réf.
Thα + 2% pds Pu	cfc	8,63	$5,2 \times 10^{-8}$/h	0,006	/116/
Uα + 0,6% pds Pu	orthorhombique	2,74	$1,45 \times 10^{-6}$/h	0,53	/116/
Pu α	monoclinique	2,10	$3,58 \times 10^{-6}$/h	1,7	/116/
Puδ + 6 at % Al	cfc	2,04	$-4,6 \times 10^{-6}$/h	-2,25	/116/ /117/
UPu Mo 65 at % U 20 at % Pu	cc	0,512	$2,3 \times 10^{-7}$/h	0,45	
Puδ + 5 at % Sc	cfc	2,30	$-7,3 \times 10^{-6}$/h	-3,17	
Puδ + 12 at % Sc	cfc	2,265	$-3,8 \times 10^{-6}$/h	-1,68	
Puδ + 18 at % Sc	cfc	2,23	$-0,6 \times 10^{-6}$/h	-0,27	

TABLEAU XII

Analyse spectroscopique du plutonium riche en Pu 240

Impureté	ppm	Impureté	ppm
Al	20	Mn	1
Au	<5	Mo	5
B	<2	Ni	<6
Bi	<5	Pb	3
Cr	<10	Si	55
Cu	5	Sn	6
Fe	20	Ti	<20
In	<3	V	<5
Mg	25		

TABLEAU XIII

Composition isotopique du plutonium riche en Pu 240

Isotope	at %
Pu 239	62,03
Pu 240	28,25
Pu 241	6,41
Pu 242	2,71

TABLEAU XIV

Analyse spectroscopique du plutonium pauvre en Pu 240

Impureté	ppm	Impureté	ppm
Al	45	Mn	2
Au	<5	Mo	6
B	<2	Ni	<5
Bi	<5	Pb	6
Cr	<10	Si	30
Cu	4	Sn	9
Fe	20	Ti	<20
In	<3	V	<5
Mg	30		

TABLEAU XV

Composition isotopique du plutonium pauvre en Pu 240

Isotope	at %
Pu 239	99,04
Pu 240	0,95
Pu 241	0,045

TABLEAU XVI

Analyse du zirconium

Impureté	ppm	Impureté	ppm
Al	$\leqslant 80$	Ni	< 20
B	$\leqslant 2$	Pb	< 10
Cd	< 1	Si	55
Co	< 10	Sn	faibles traces
Fe	350	Ti	< 30
Hf	< 200	W	< 60
Mg	< 20	Cr	$\leqslant 20$
Mn	< 20	Cu	35
		O_2	410 ± 40

TABLEAU XVII

Autodiffusion sous pression du plutonium dans les Pu Zr

à 40 at % de zirconium

T en K	p en kbars	D $cm^2 s^{-1}$ $\times 10^9$	t en s	$\frac{\Delta D}{D}$ %	$-RT \frac{\partial \text{Log } D}{\partial p}$ en cm^3
913	0	3,3	21600	11	
955	0	6,45	18000	9,5	$2,3 \begin{matrix} +2,2 \\ -1,3 \end{matrix}$
	5,25	5,31	21600	12,1	
	7	5,14	22800	11,8	
	12,25	4,48	25200	9,9	
1013	0	21,0	18000	12	
1075	0	35,4	18000	9,1	
1114	0	62,5	11100	6,3	$3,8 \pm 1$
	7	41,1	12900	10,1	
	12,25	38,0	14400	10,4	

TABLEAU XVIII

Autodiffusion sous pression du plutonium dans les Pu Zr

à 10 at % de zirconium

T en K	p en kbars	D $cm^2 s^{-1}$ $\times 10^7$	$\frac{\Delta D}{D}$ %	t en s	$-RT \frac{\partial \text{Log } D}{\partial p}$ en cm^3
923	0	1,05	9,4	10800	$-0,9 \begin{matrix} +1,3 \\ -1,1 \end{matrix}$
	5,25	1,09	11,3	11400	
	8,8	1,2	10,7	10800	
	12,25	1,19	12	11100	

TABLEAU XIX

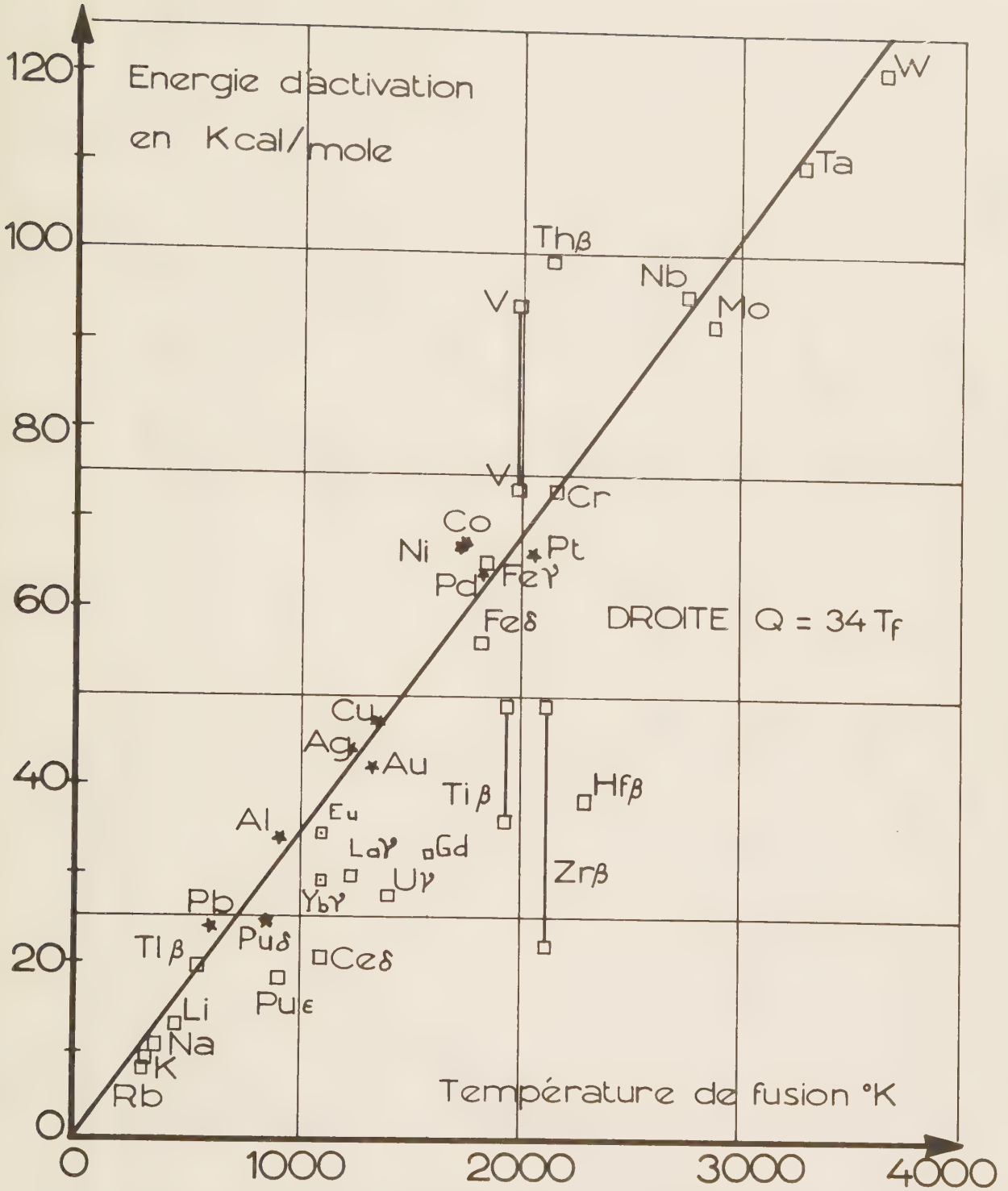
Hétérodiffusion sous pression de l'américium dans les Pu Zr à 40 at % de zirconium

T en K	p en kbars	D $cm^2 s^{-1}$ $\times 10^9$	t en s	$\frac{\Delta D}{D}$ %	$-RT\frac{\partial \text{Log } D}{\partial p}$ en cm^3
913	0	3,42	21600	9,8	
955	0	7,07	18000	12	$2,8^{+1,5}_{-1,4}$
	5,25	5,47	21600	12,2	
	7	5,41	22800	11,5	
	12,25	4,53	25200	10,3	
1013	0	20,5	18000	8,8	
1075	0	32,4	18000	10,1	
1114	0	58,5	11100	11	$3,5 \pm 0,7$
	7	39,1	12900	8,5	
	12,25	37,2	14400	10,8	

TABLEAU XX

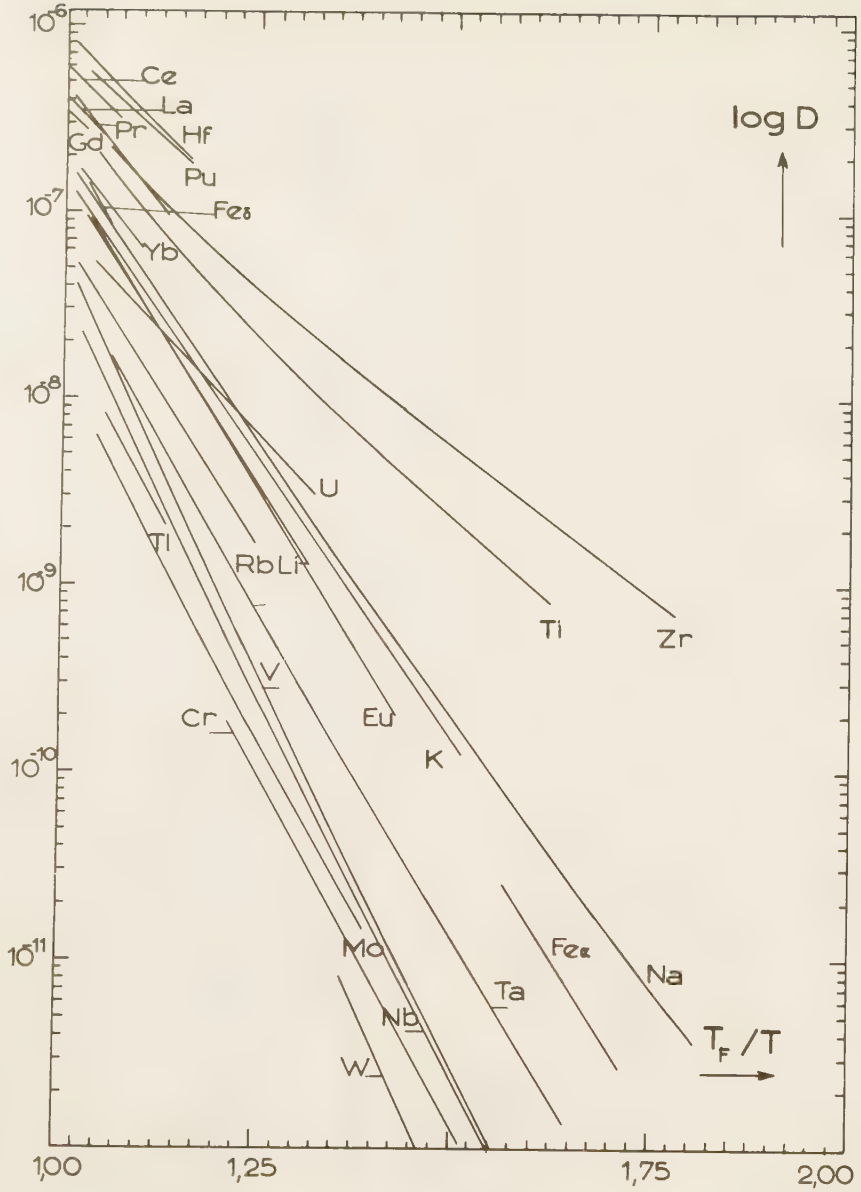
Hétérodiffusion sous pression de l'américium dans les Pu Zr à 10 at % de zirconium

T en K	p en kbars	D $cm^2 s^{-1}$ $\times 10^8$	$\frac{\Delta D}{D}$ %	t en s	$-RT\frac{\partial \text{Log } D}{\partial p}$ en cm^3
923	0	8,29	8,1	10800	$-0,46^{+1,27}_{-1,05}$
	5,25	7,97	11,8	11400	
	8,8	8,65	10,5	10800	
	12,25	8,83	10,7	11100	



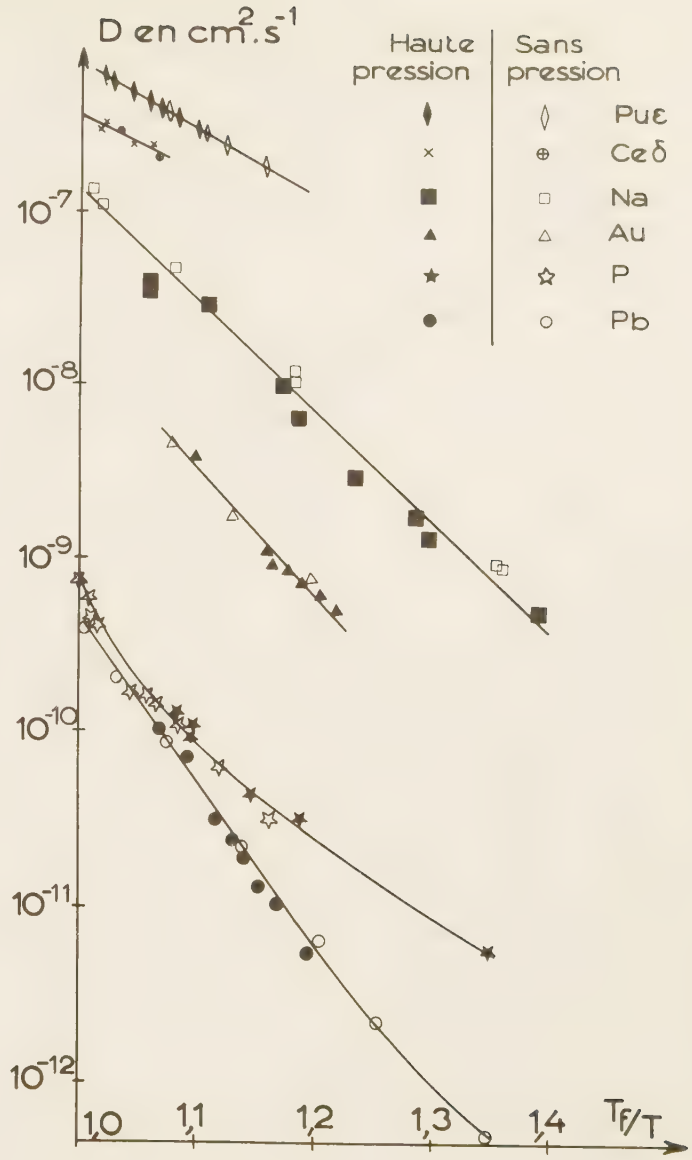
Variation des énergies d'activation pour l'autodiffusion de divers métaux en fonction de leur température de fusion.

- Fig. 1 -

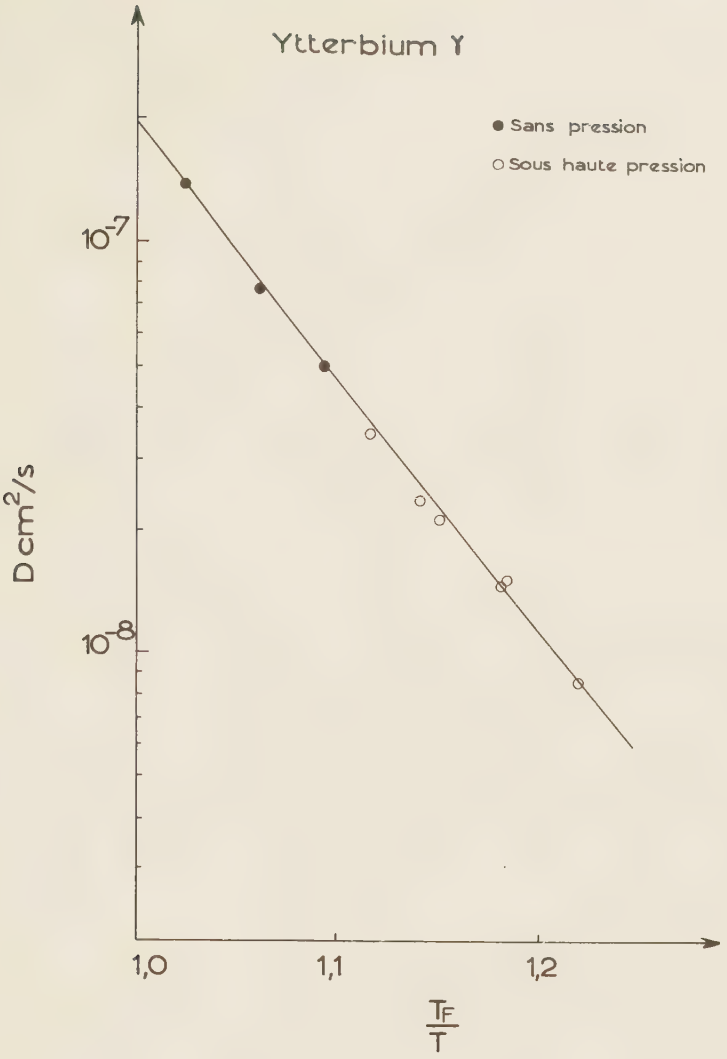


AUTODIFFUSION DANS LES METAUX CC

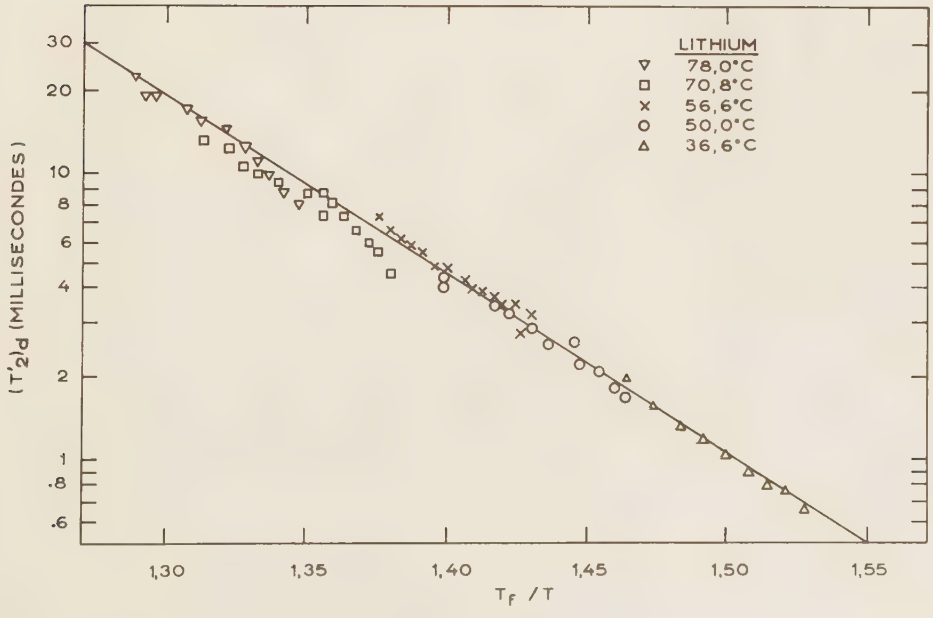
- Fig. 2 -



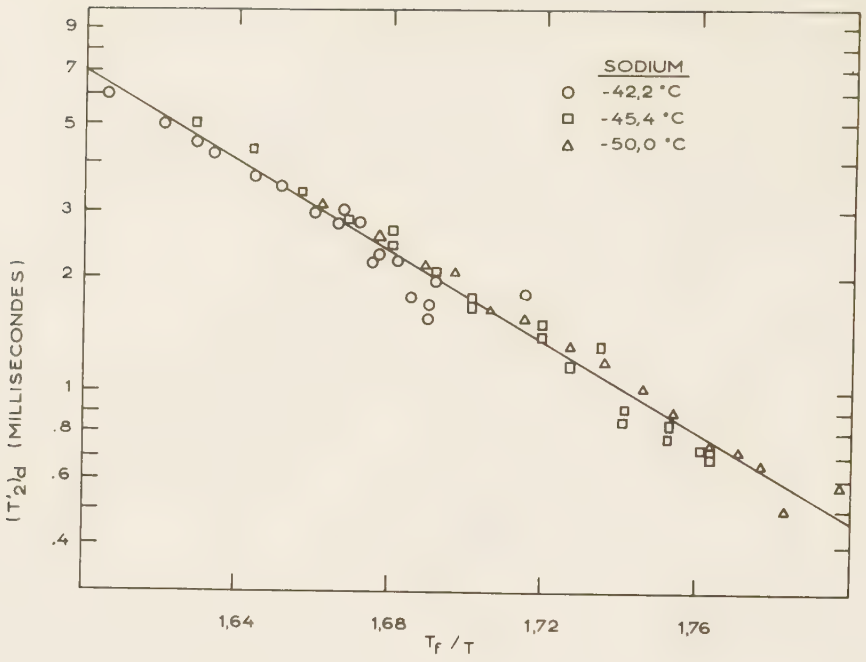
- Fig. 3 -



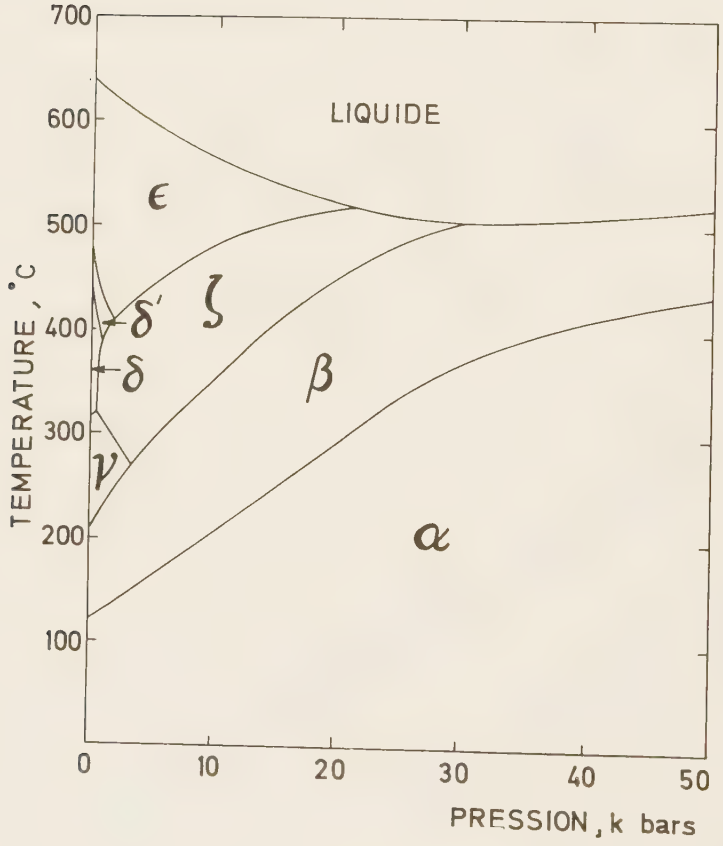
- Fig. 4 - (d'après/94/)



- Fig. 5 - (d'après/130/)

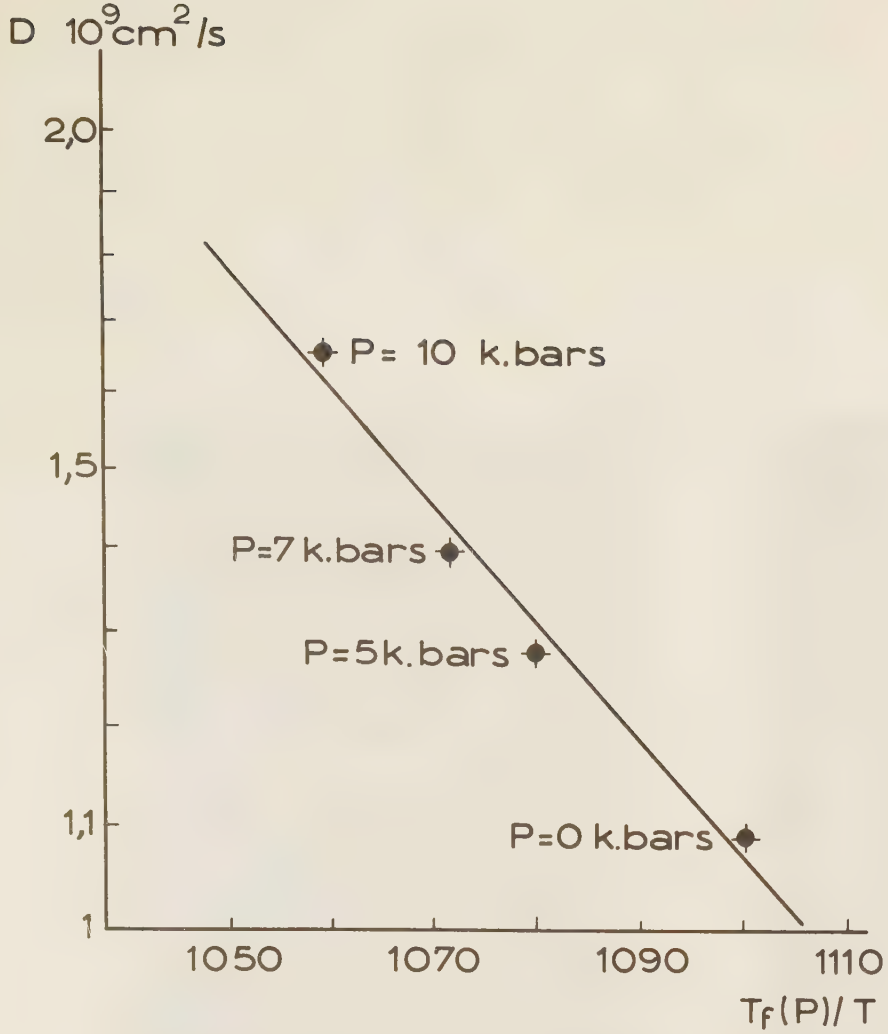


- Fig. 6 - (d'après /130/)



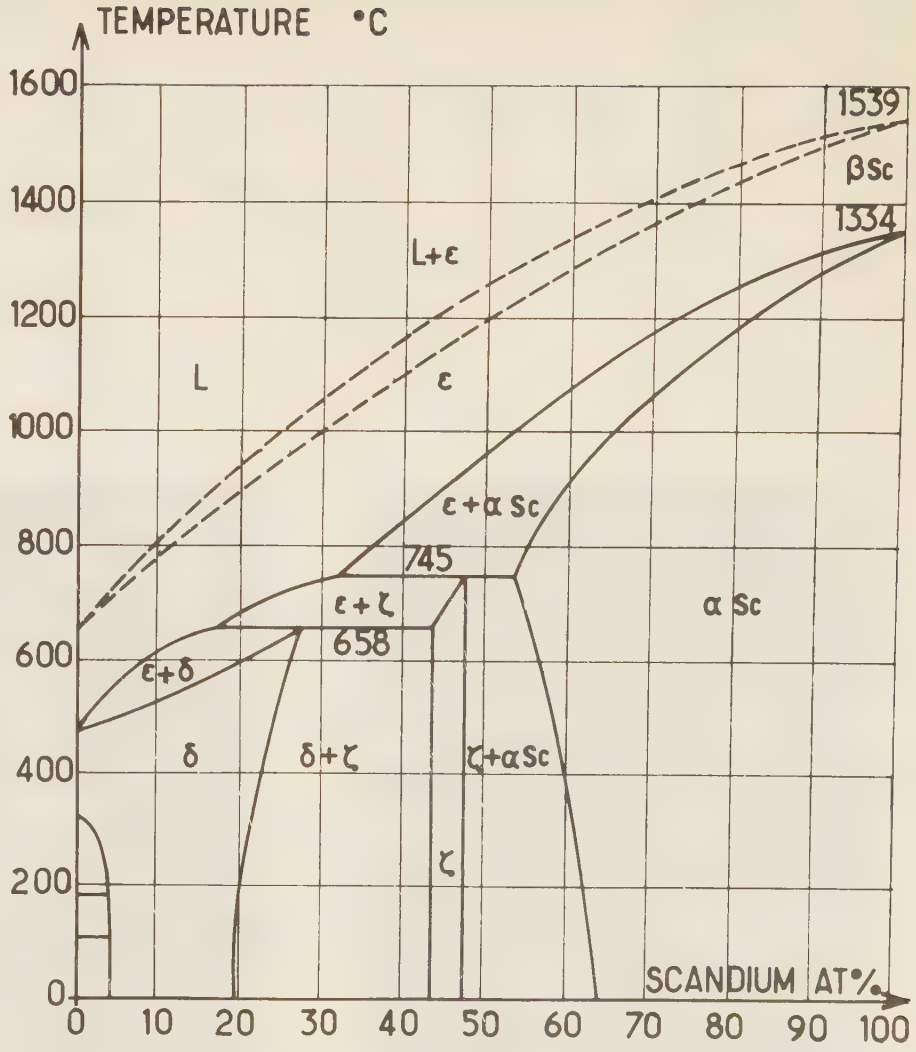
- Fig. 7 -

DIAGRAMME PRESSION
TEMPERATURE DU PLUTONIUM/211/

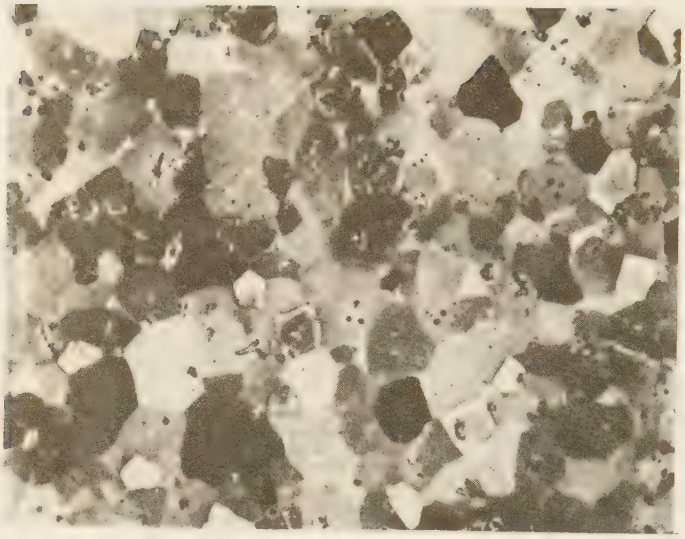


Corrélation fusion-diffusion Ce γ

- Fig. 8 - (d'après /141/)



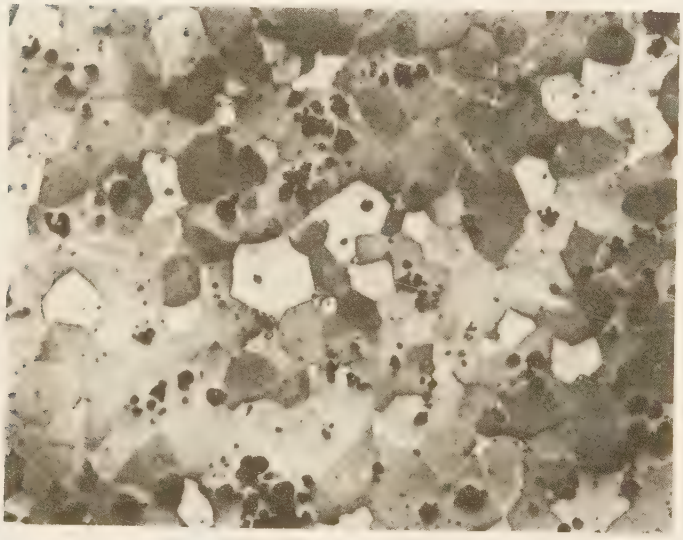
- Fig. 9 -



5 at. % de Sc

Recuit 300 h à 500°C

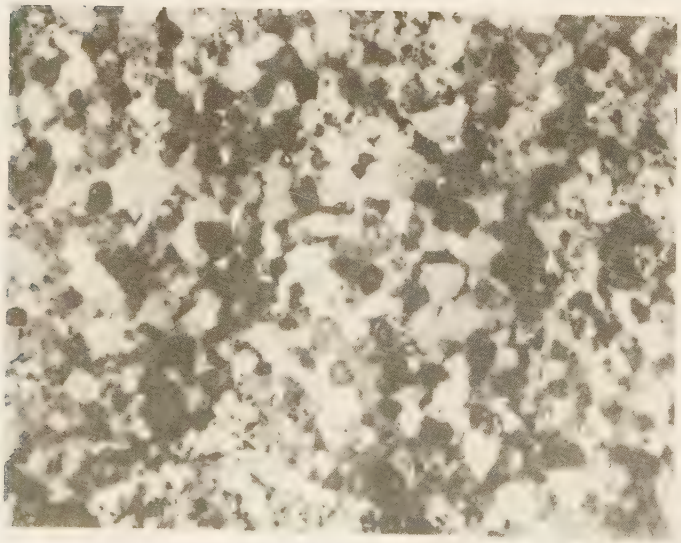
Figure 10 — 100 µ



12 at. % de Sc

Recuit 300 h à 500°C

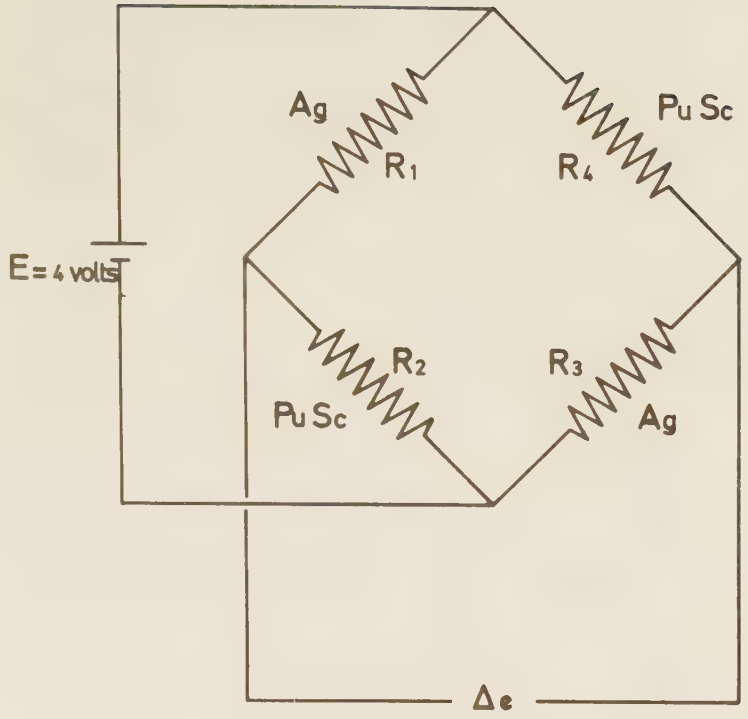
Figure 11 — 100 µ



18 at. % Sc

Recuit 300 h à 500°C

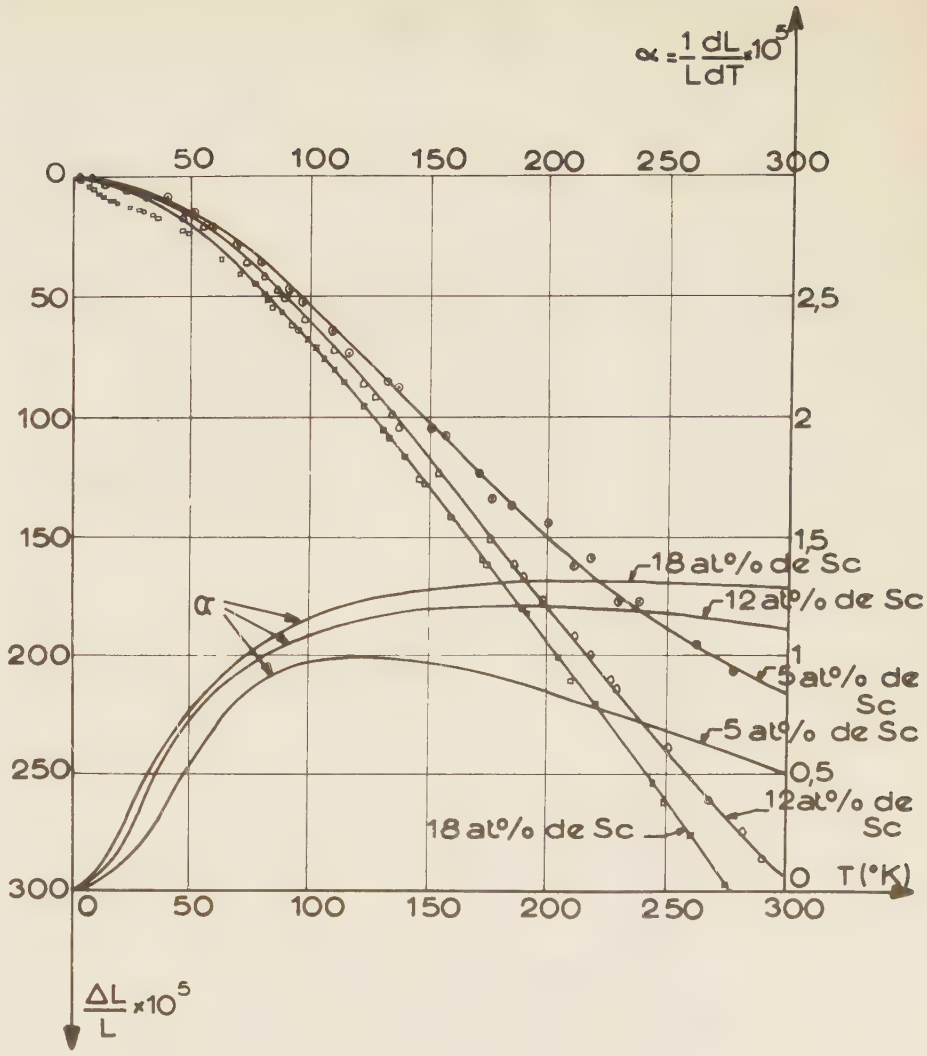
Figure 12 — 100 µ



$$\Delta e = E \frac{R_1 R_2}{(R_1+R_2)^2}\left(\frac{\Delta R_1}{R_1} - \frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta R_3}{R_3} - \frac{\Delta R_4}{R_4}\right)$$

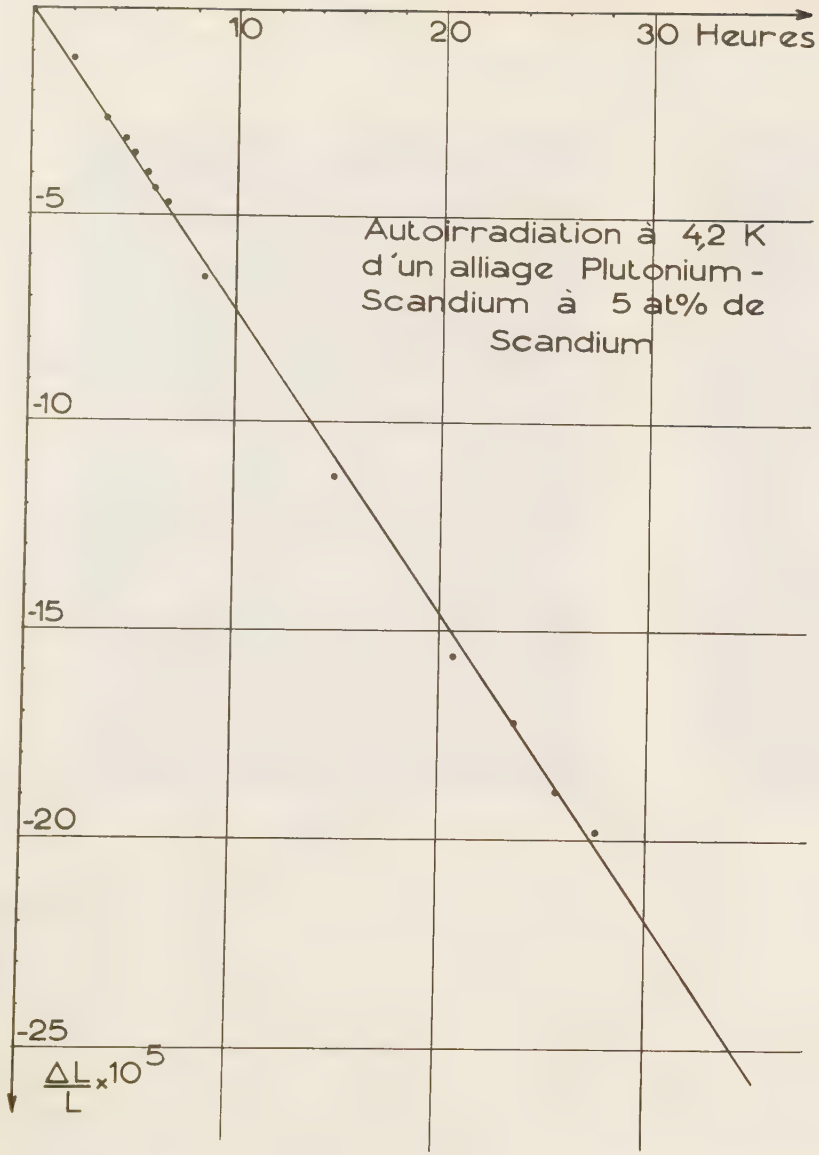
Avec ici : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$

- Fig. 13 -

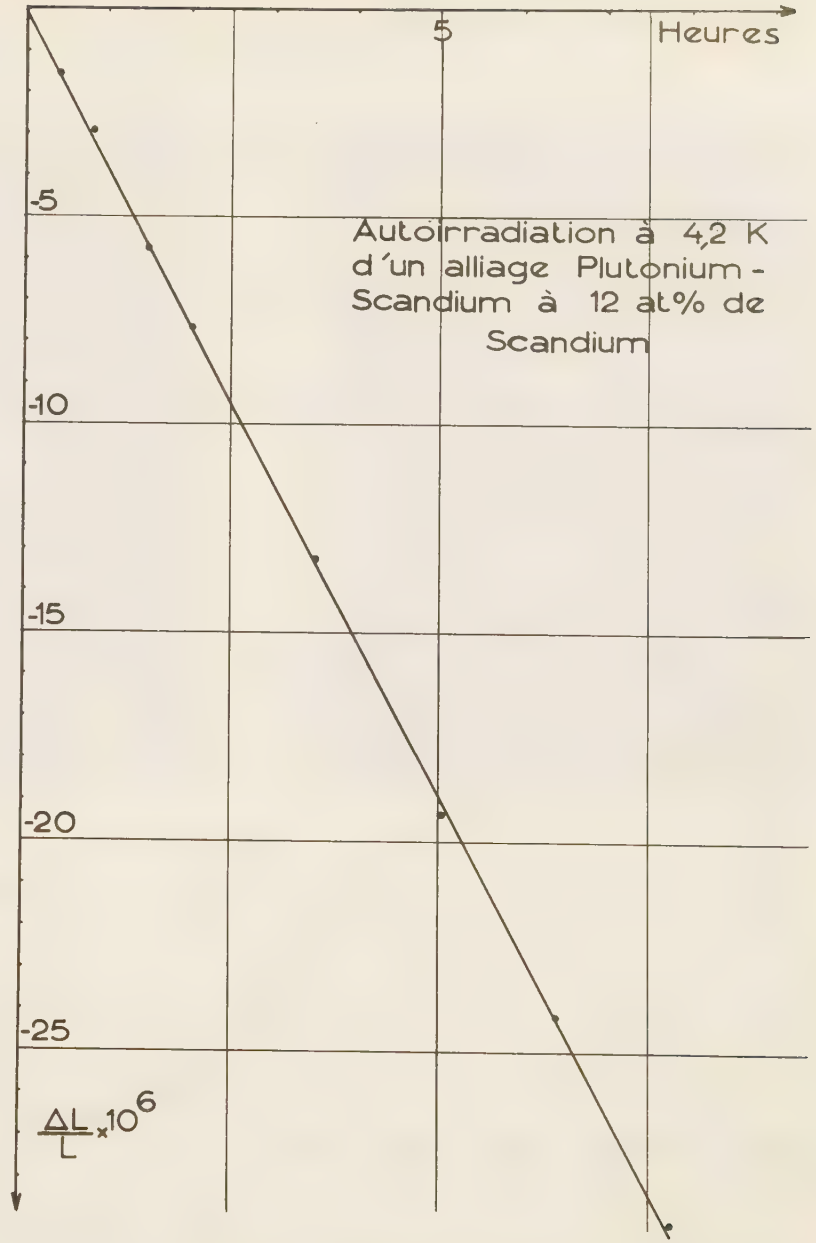


Dilatation des alliages Pu . Sc

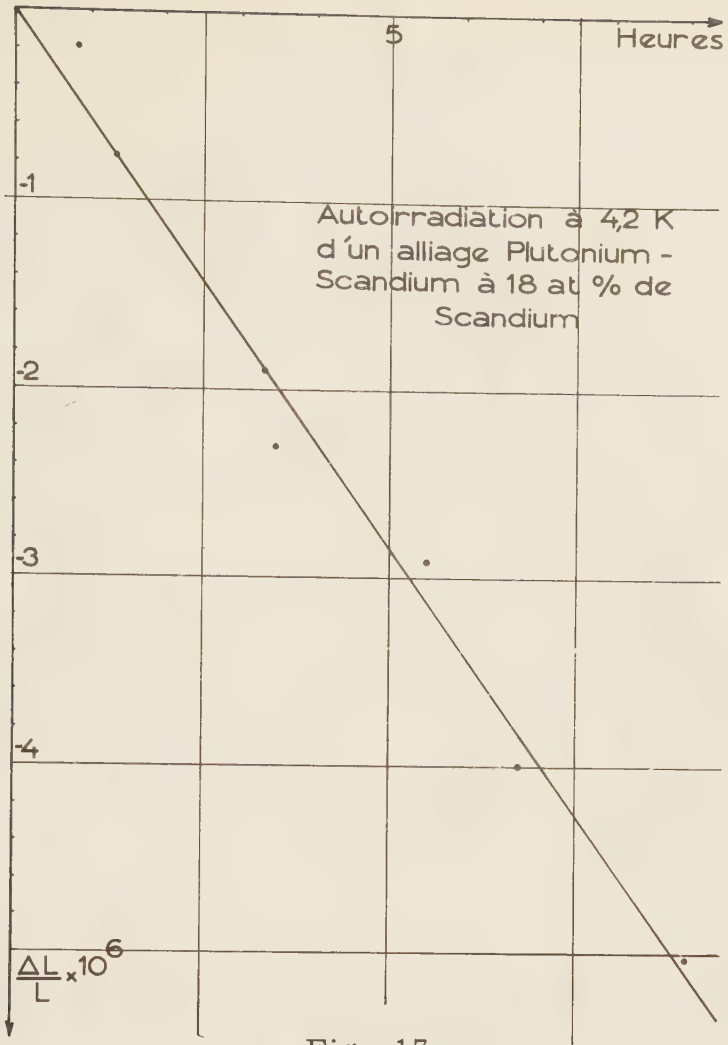
- Fig. 14 -


10
20
30 Heures
-5
Autoirradiation à 4,2 K
d'un alliage Plutonium -
Scandium à 5 at% de
Scandium
-10
-15
-20
-25
$\frac{\Delta L}{L} \times 10^5$

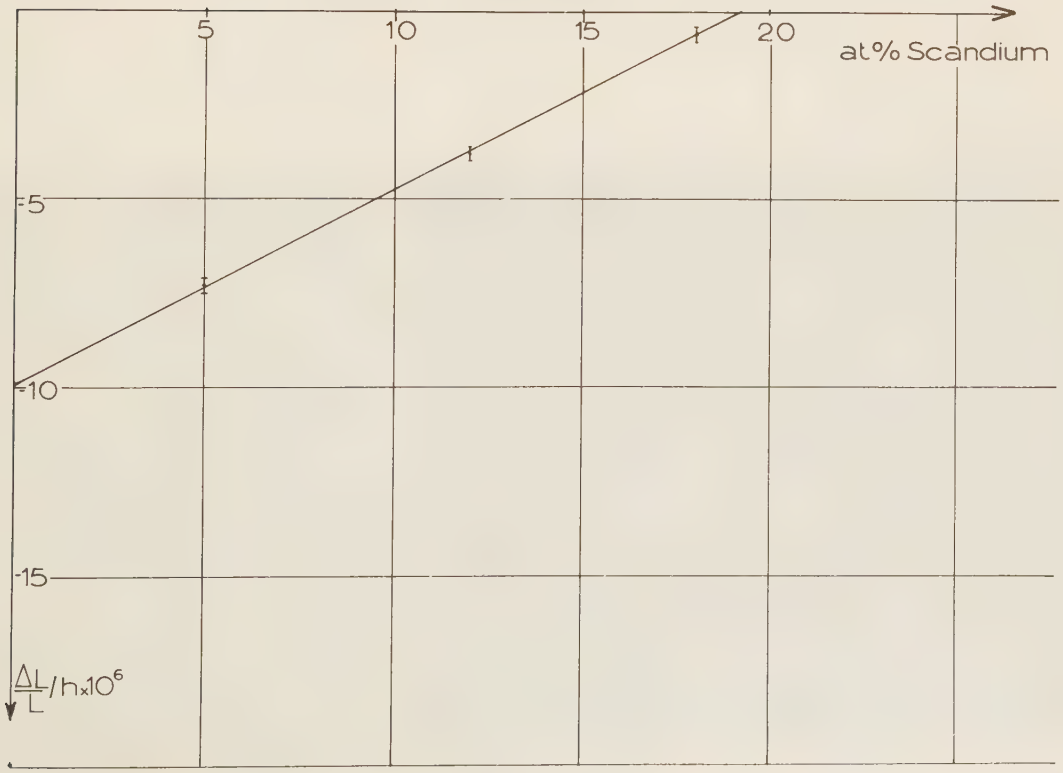
- Fig. 15 -


5
Heures
-5
Autoirradiation à 4,2 K
d'un alliage Plutonium -
Scandium à 12 at% de
Scandium
-10
-15
-20
-25
$\frac{\Delta L}{L} \times 10^6$

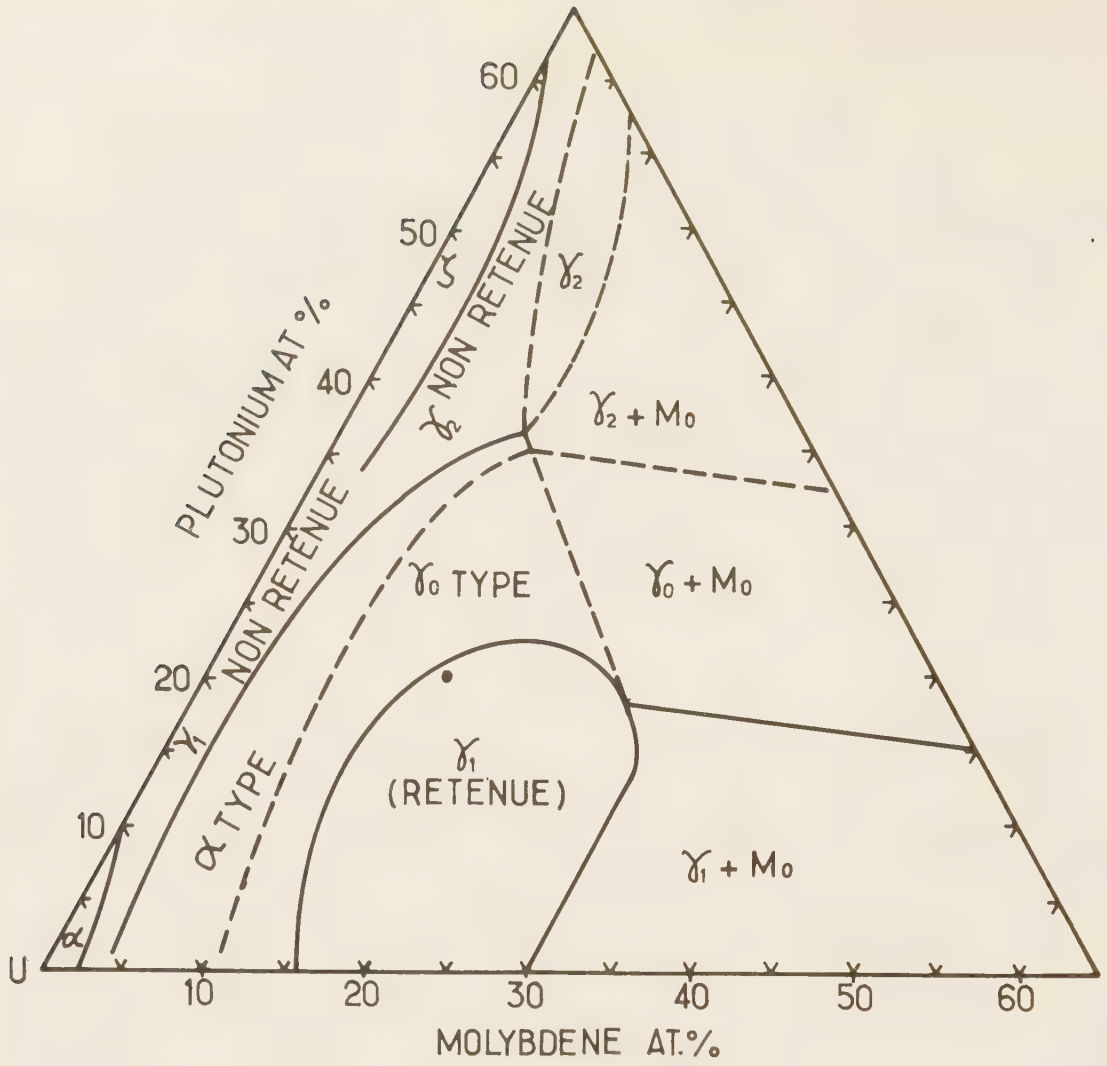
- Fig. 16 -


5
Heures
-1
Autoirradiation à 4,2 K
d'un alliage Plutonium -
Scandium à 18 at % de
Scandium
-2
-3
-4
ΔL/L x10^6

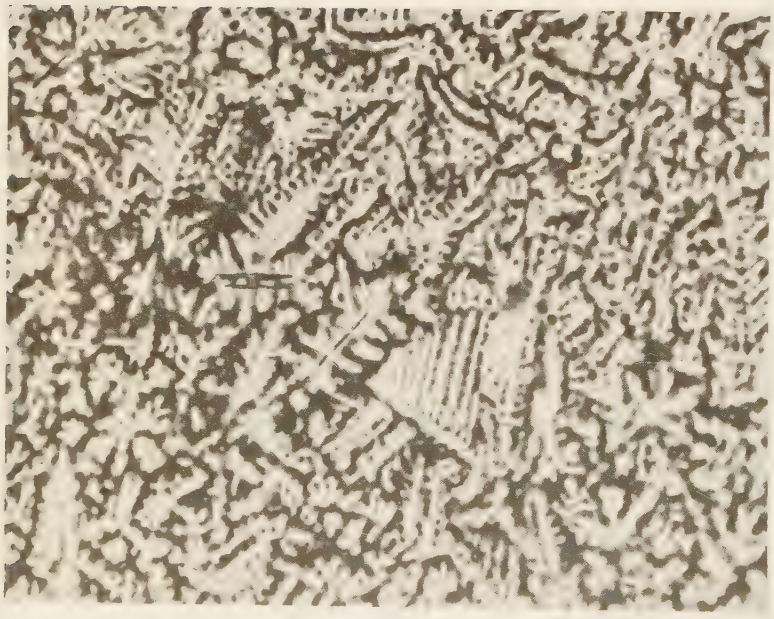
- Fig. 17 -


5
10
15
20
at% Scandium
-5
-10
-15
ΔL/L/h x10^6

- Fig. 18 -



- Fig. 19 -



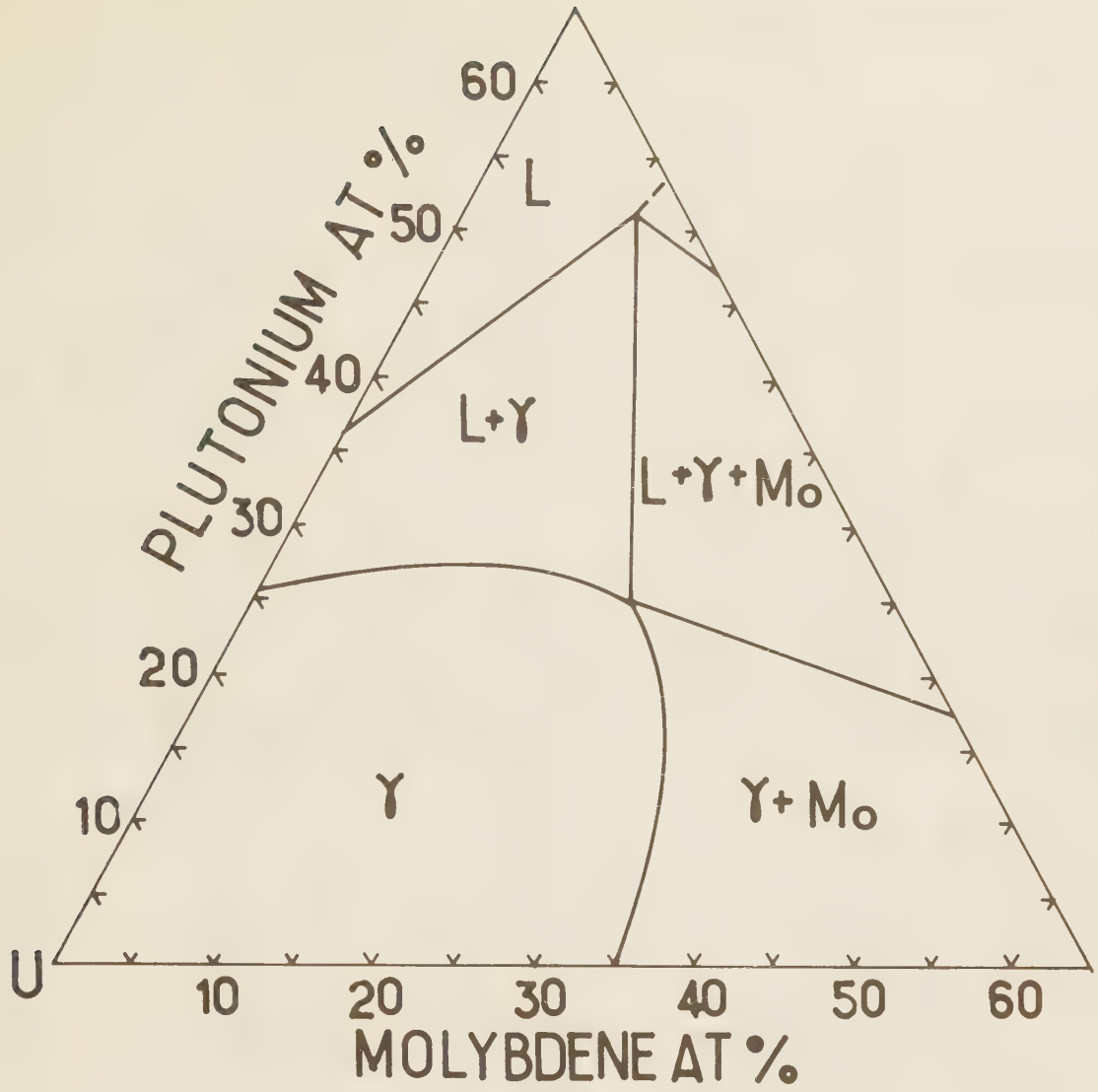
110µ

- Fig. 20 -

Alliage U Pu Mo

(20 at. % Pu, 15 at. % Mo)

Brut de coulée.



- Fig. 21 -

130 µ

- Fig. 22 -

Alliage U Pu Mo
(20 at. % Pu, 15 at. % Mo)
Trempé à l'huile depuis
900°C.

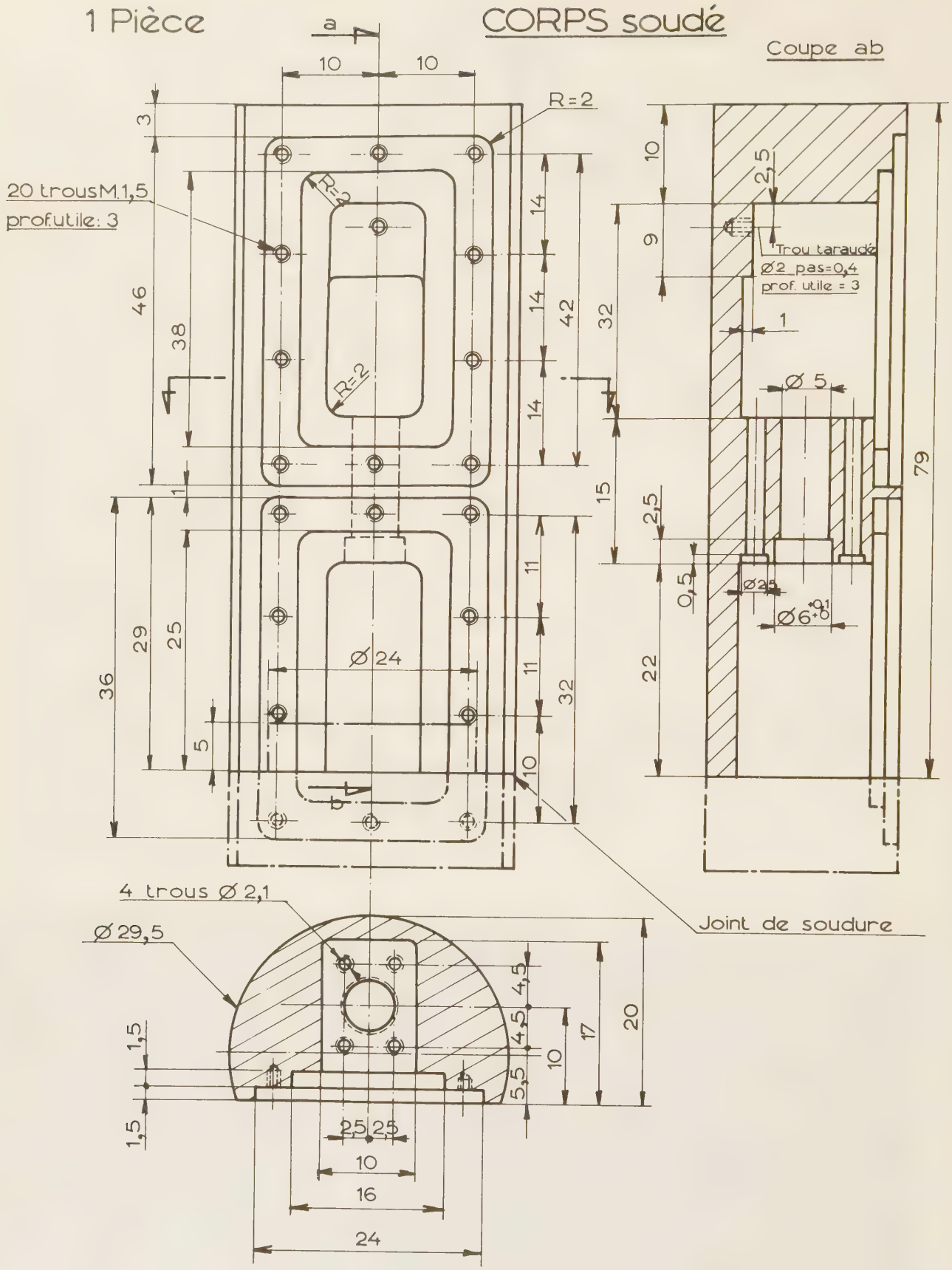
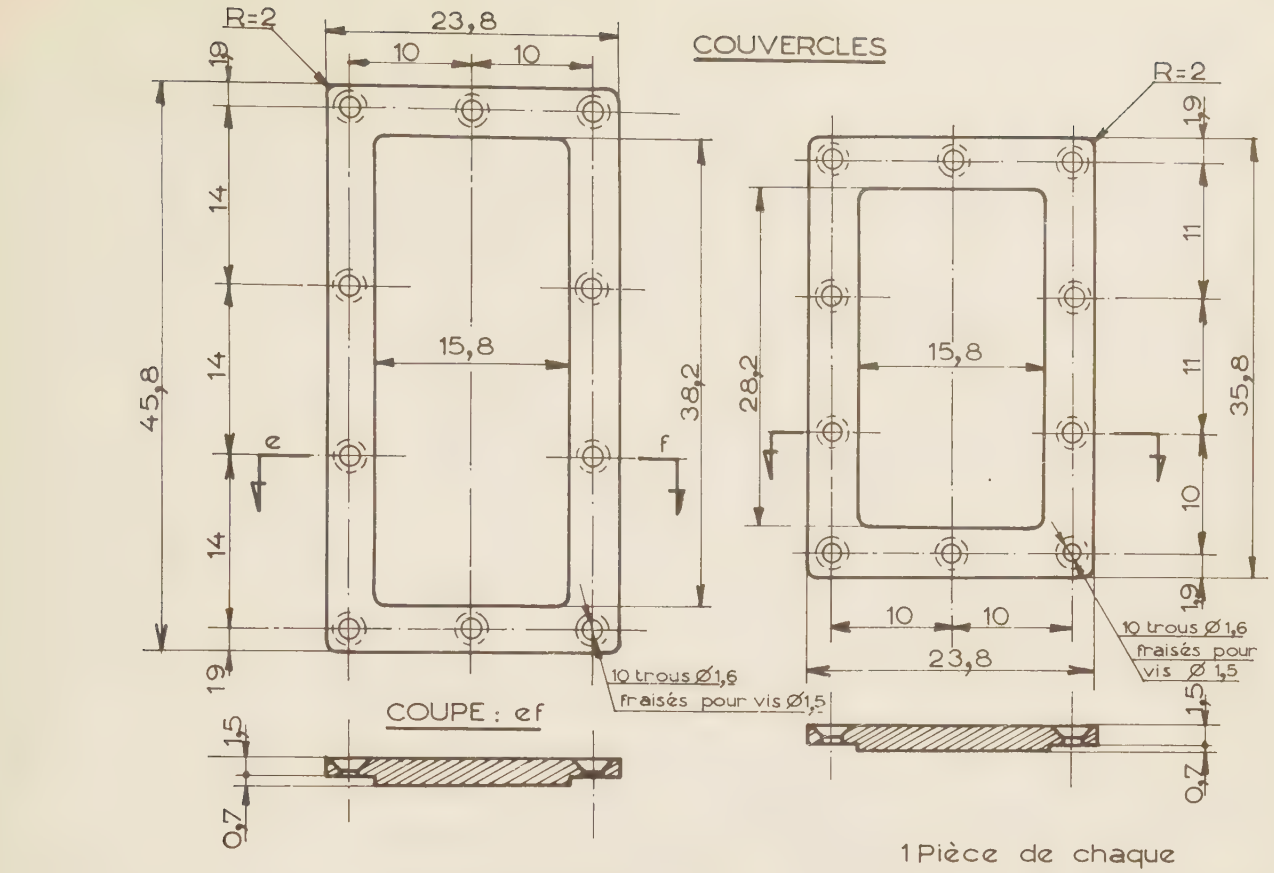
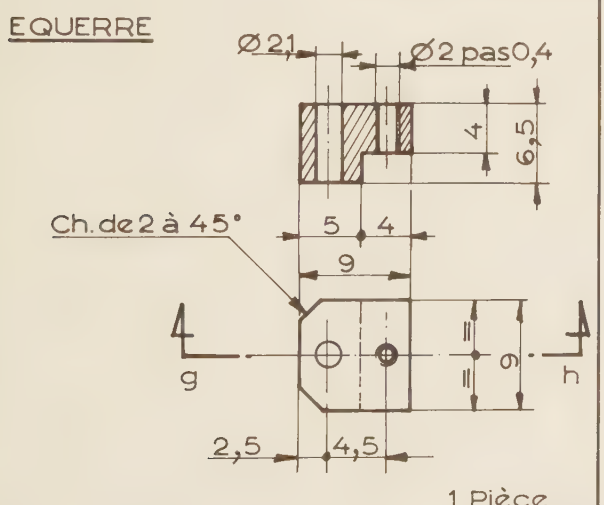
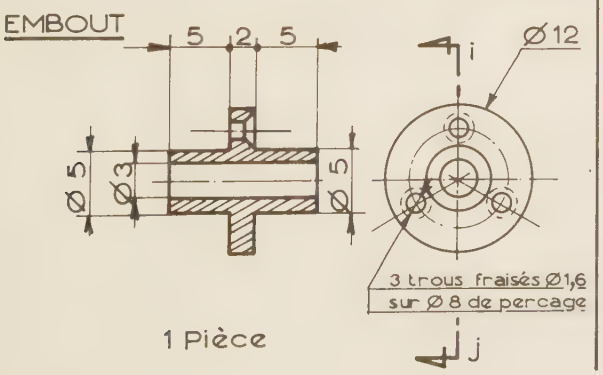

1 Pièce
CORPS soudé
Coupe ab
a
10
10
R=2
3
20 trous M.1,5
prof.utile: 3
46
38
14
14
42
32
14
R=2
R=2
1
15
10
2,5
9
Trou taraudé
Ø2 pas=0,4
prof. utile = 3
1
Ø 5
79
2,5
0,5
Ø3,5
Ø6
22
36
29
25
5
11
11
32
Ø 24
10
4 trous Ø 2,1
Joint de soudure
Ø 29,5
4,5
4,5
5,5
10
17
20
1,5
1,5
25 25
10
16
24

FIG: 23.a


COUVERCLES
R=2
23,8
10
10
1,9
14
14
14
14
1,9
45,8
15,8
38,2
e
f
10 trous Ø1,6
fraisés pour vis Ø1,5
COUPE : ef
1,5
0,7
R=2
1,9
11
11
11
10
1,9
28,2
15,8
35,8
10
10
23,8
10 trous Ø1,6
fraisés pour
vis Ø 1,5
1,5
0,7
1 Pièce de chaque


EQUERRE
Ø 2,1
Ø2 pas0,4
4
6,5
Ch. de 2 à 45°
5
4
9
g
9
2,5
4,5
1 Pièce


EMBOUT
5
2,5
Ø 12
i
Ø 5
Ø3
5
3 trous fraisés Ø1,6
sur Ø 8 de percage
1 Pièce
j

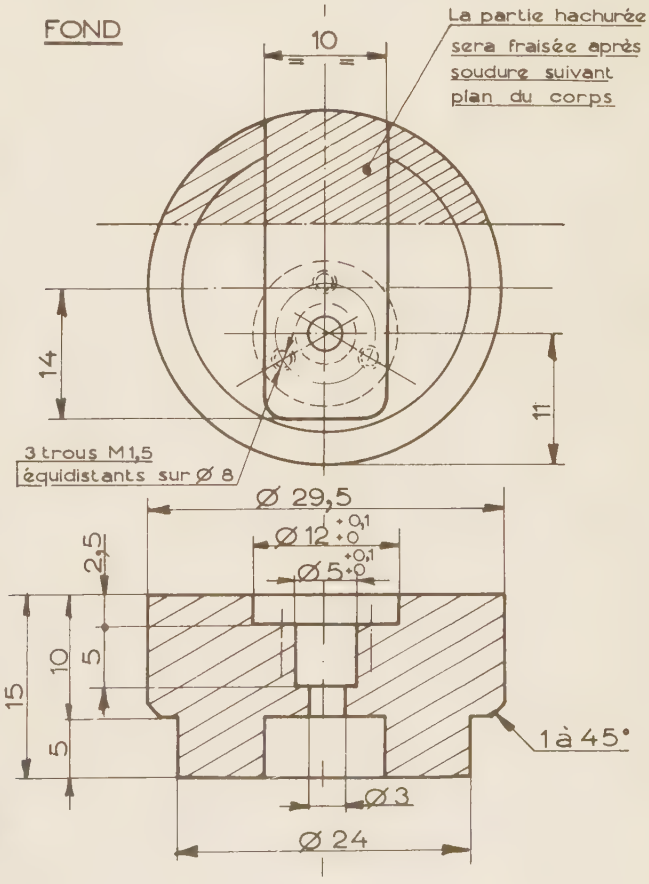
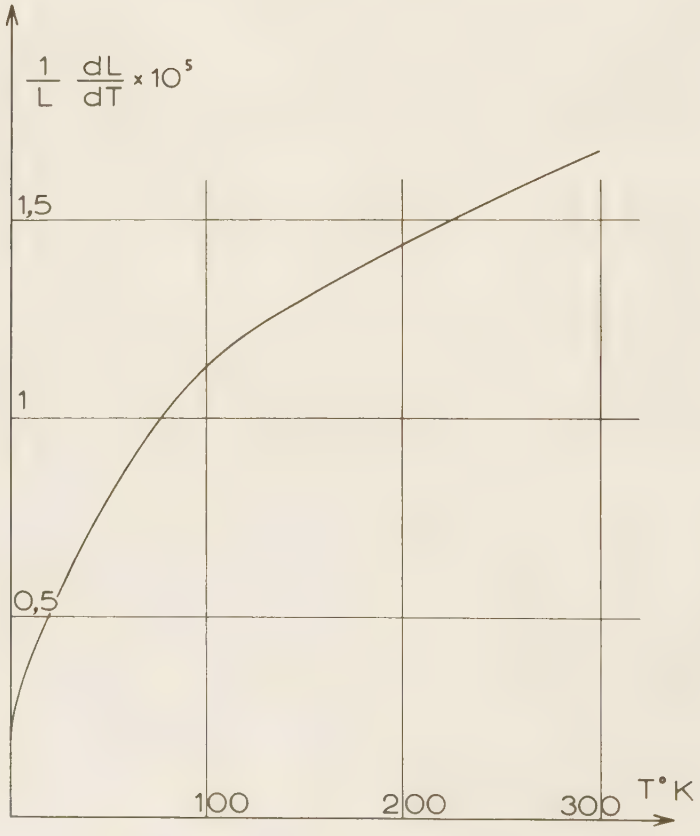

FOND
La partie hachurée
sera fraisée après
soudure suivant
plan du corps
10
14
11
3 trous M1,5
équidistants sur Ø 8
Ø 29,5
Ø 12 +0,1 +0
Ø 5 +0,1 +0
2,5
15
10
5
5
1 à 45°
Ø3
Ø 24

FIG: 23.b

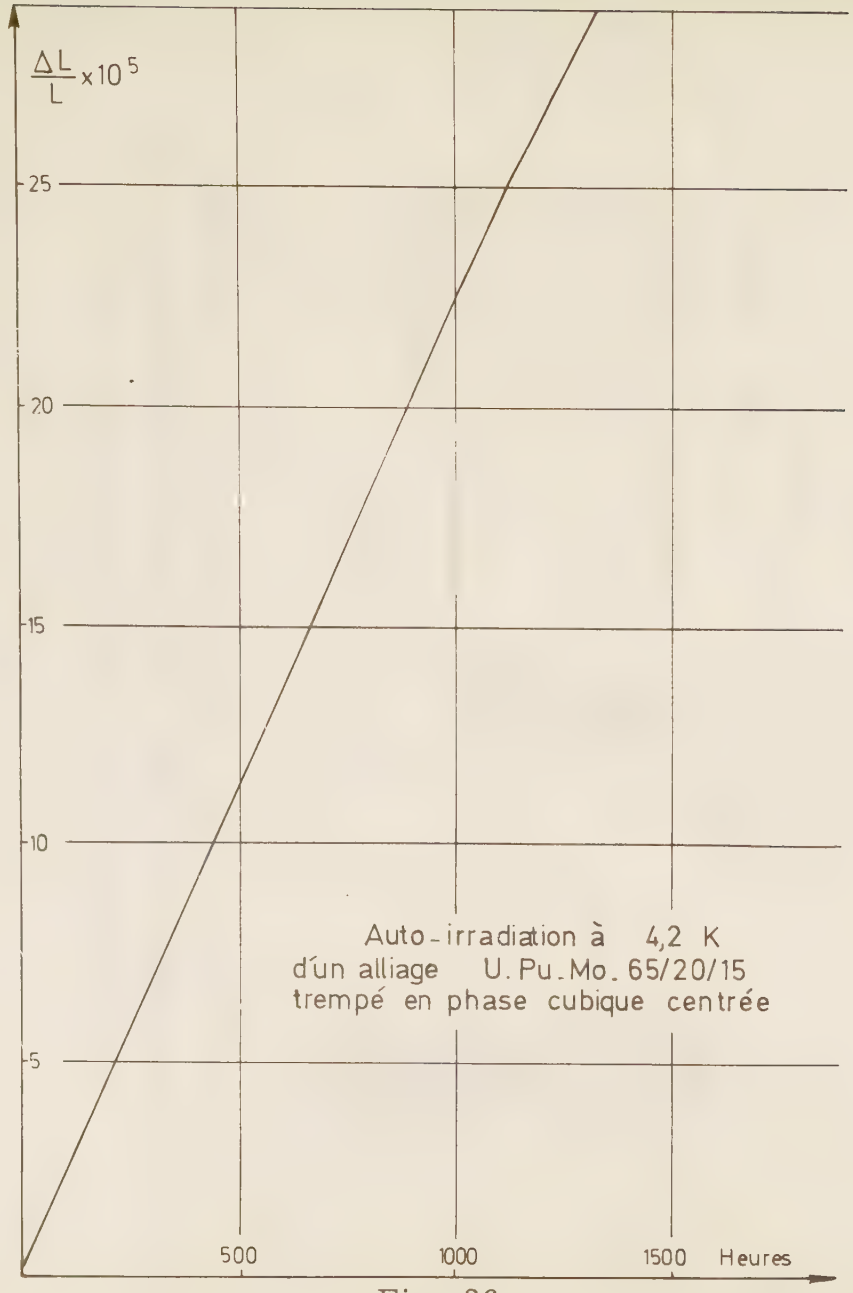
Dilatation d'un alliage U Pu Mo. 65/20/15
trempé en phase cubique centrée

- Fig. 24 -

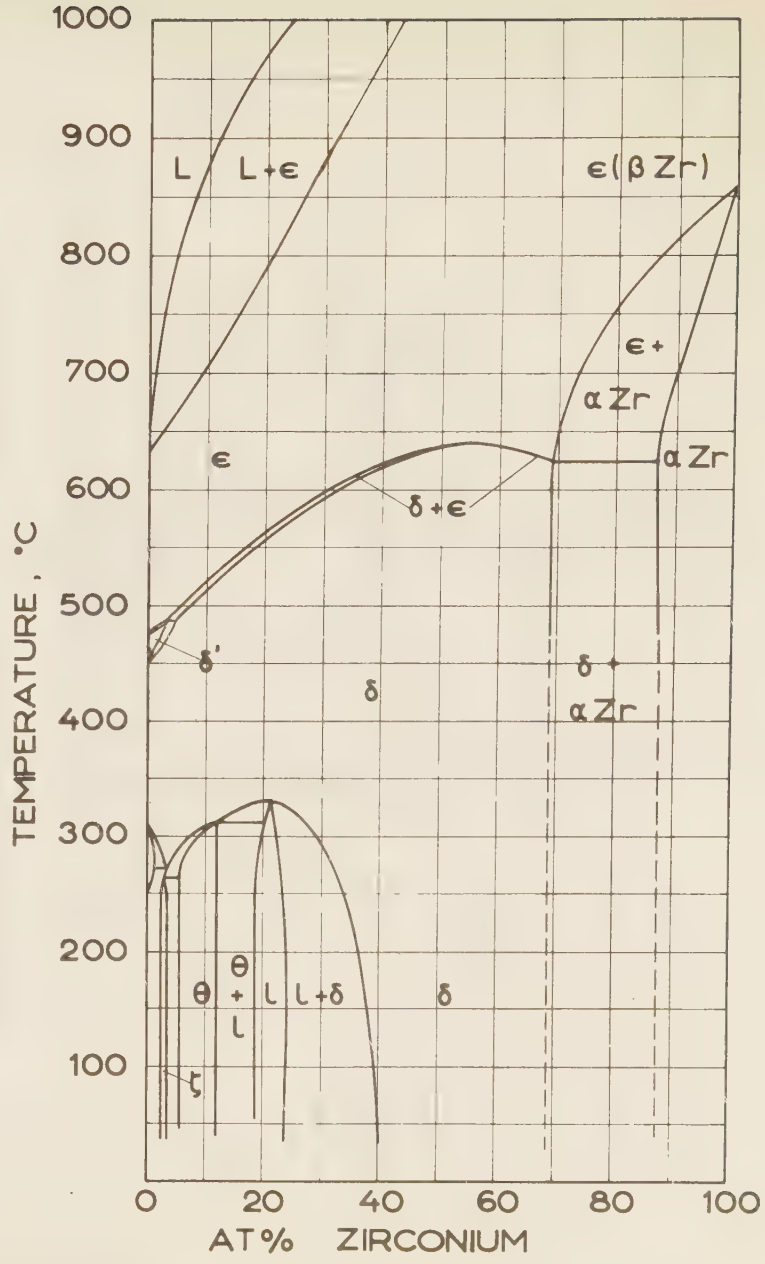


Coefficient de dilatation
d'un alliage U. Pu. Mo. 65 / 20 / 15
trempé en phase cubique centrée

- Fig. 25 -


ΔL/L x10^5
25
20
15
10
5
500
1000
1500
Heures
Auto-irradiation à 4,2 K
d'un alliage U.Pu.Mo. 65/20/15
trempé en phase cubique centrée

- Fig. 26 -


1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
TEMPERATURE, °C
L
L+ϵ
ϵ(β Zr)
ϵ+
α Zr
ϵ
α Zr
δ+ϵ
δ'
δ
δ+
α Zr
θ
θ+L
L
L+δ
δ
ζ
0
20
40
60
80
100
AT% ZIRCONIUM

- Fig. 27 -

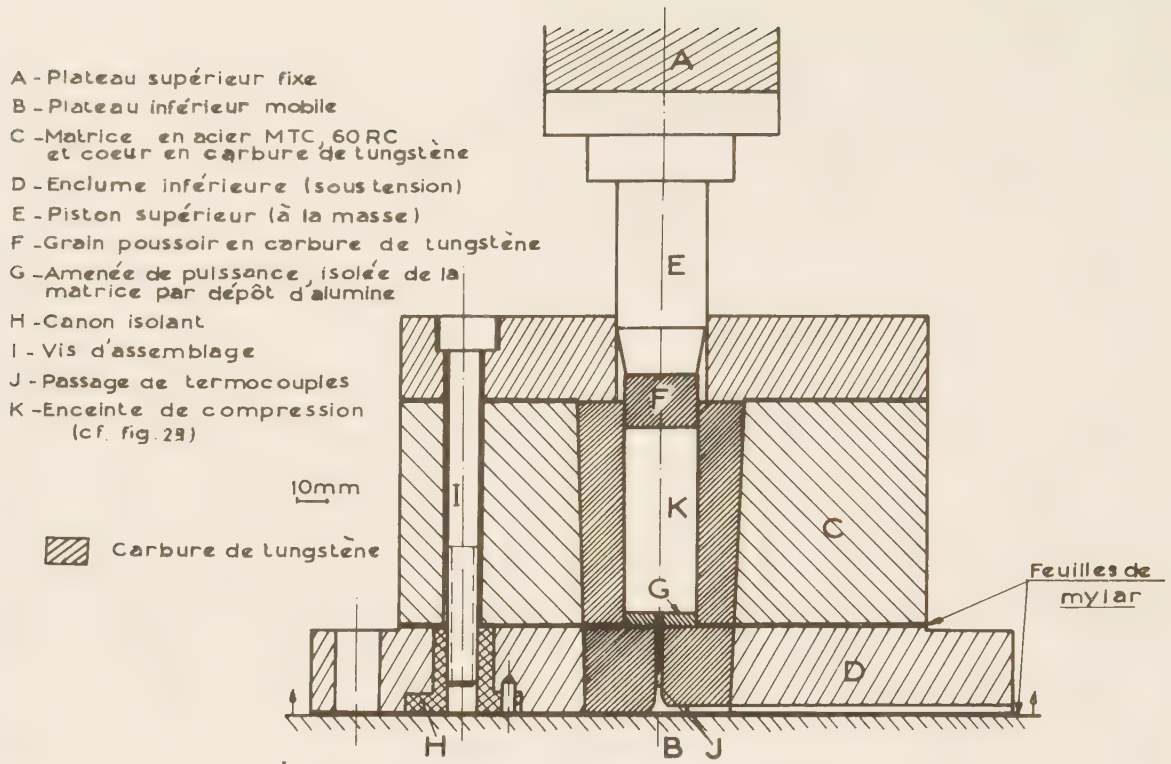
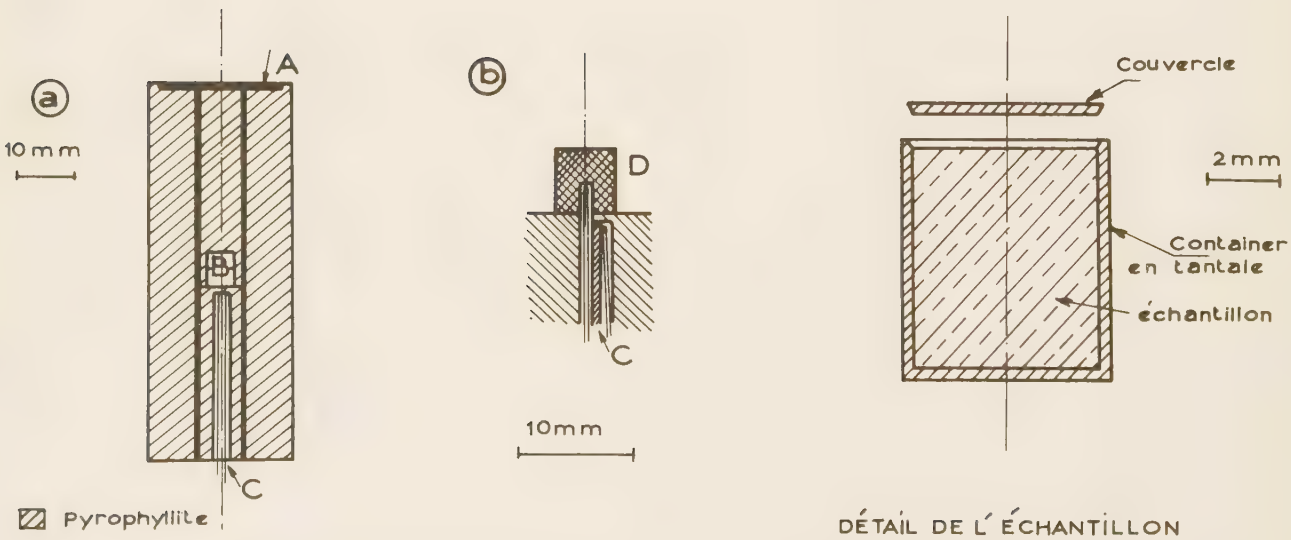


Schéma de la chambre de compression type "piston-cylindre"

- Fig. 28 -

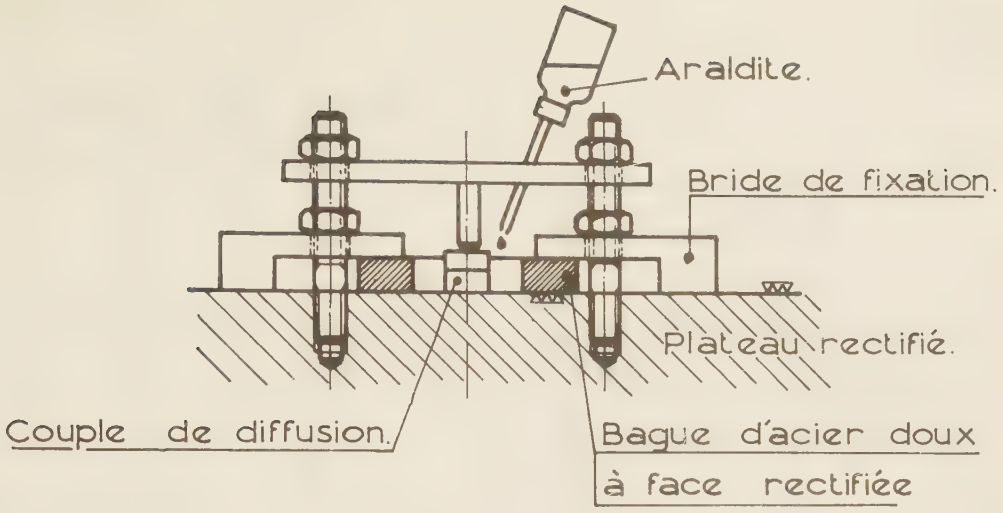


MICROFOUR POUR ETUDES AUX HAUTES PRESSIONS : DIFFUSION (a) ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (b)

A - résistor en graphite (épaisseur 1mm) ; B - couple de diffusion

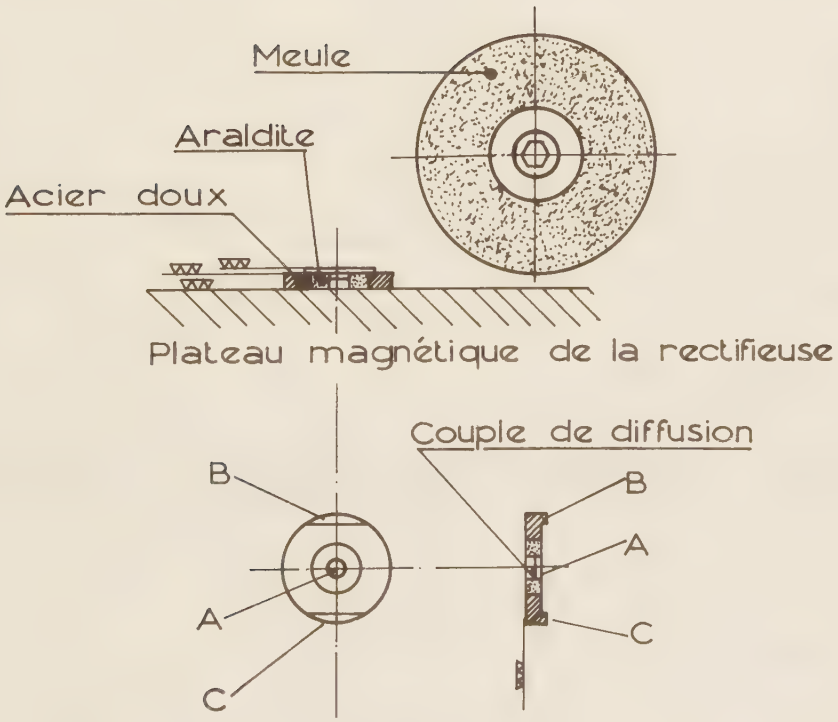
C - gaine bifilaire en alumine ; D - échantillon pour A.T.D

- Fig. 29 -



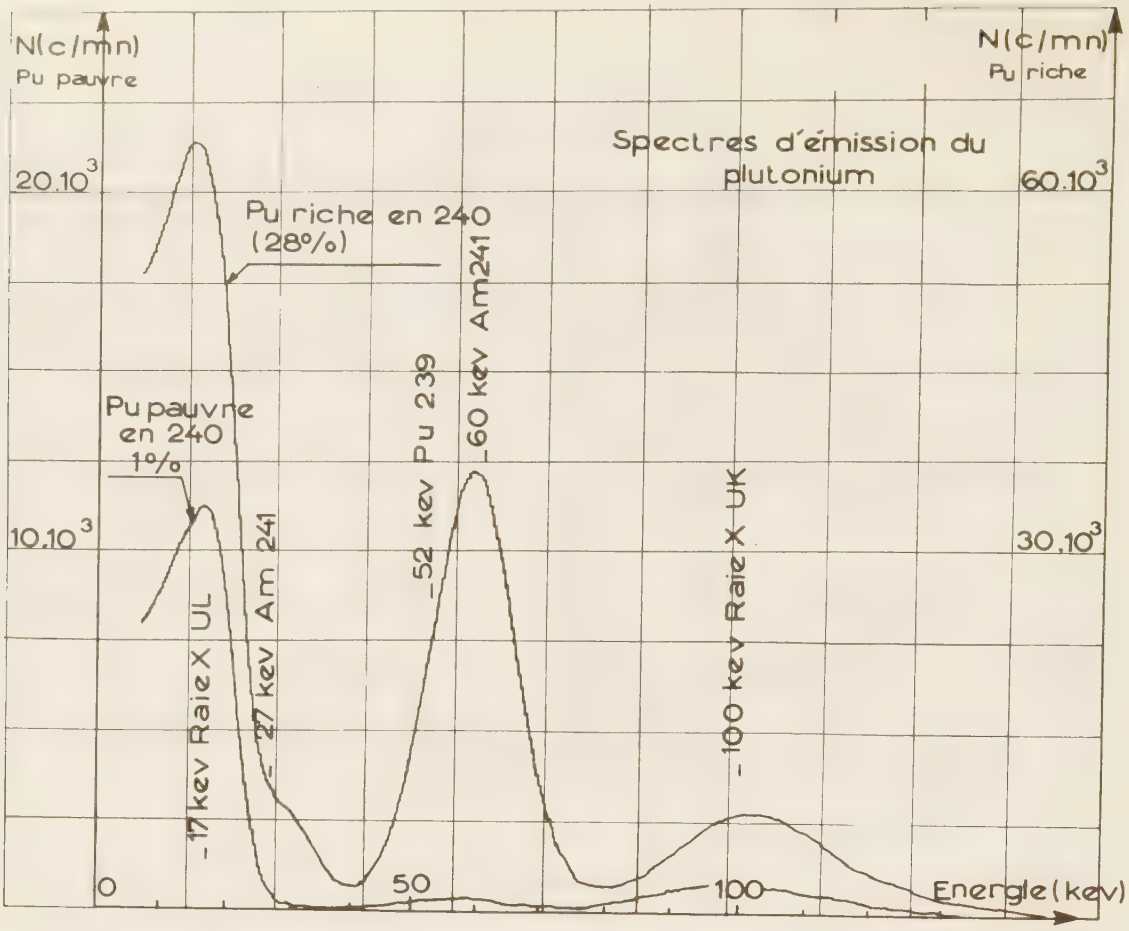
Dispositif d'enrobage des couples de diffusion.

- Fig. 30 -

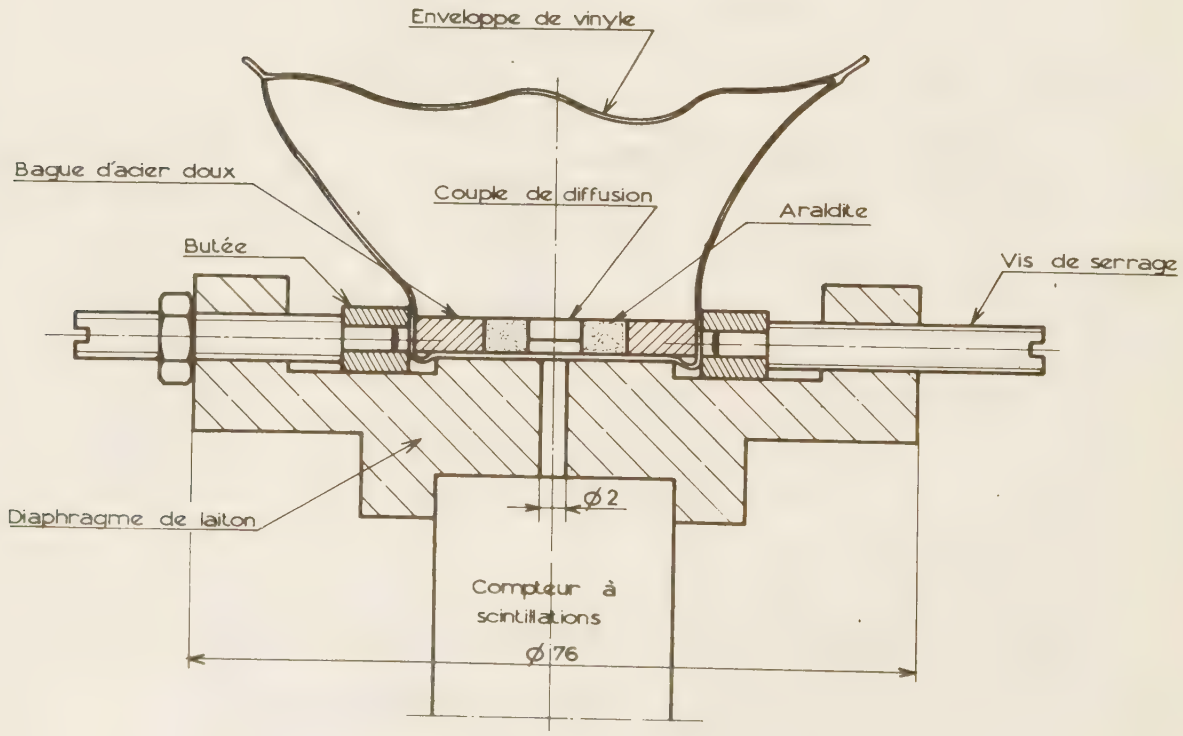


Dispositif d'abrasion des couples de diffusion

- Fig. 31 -

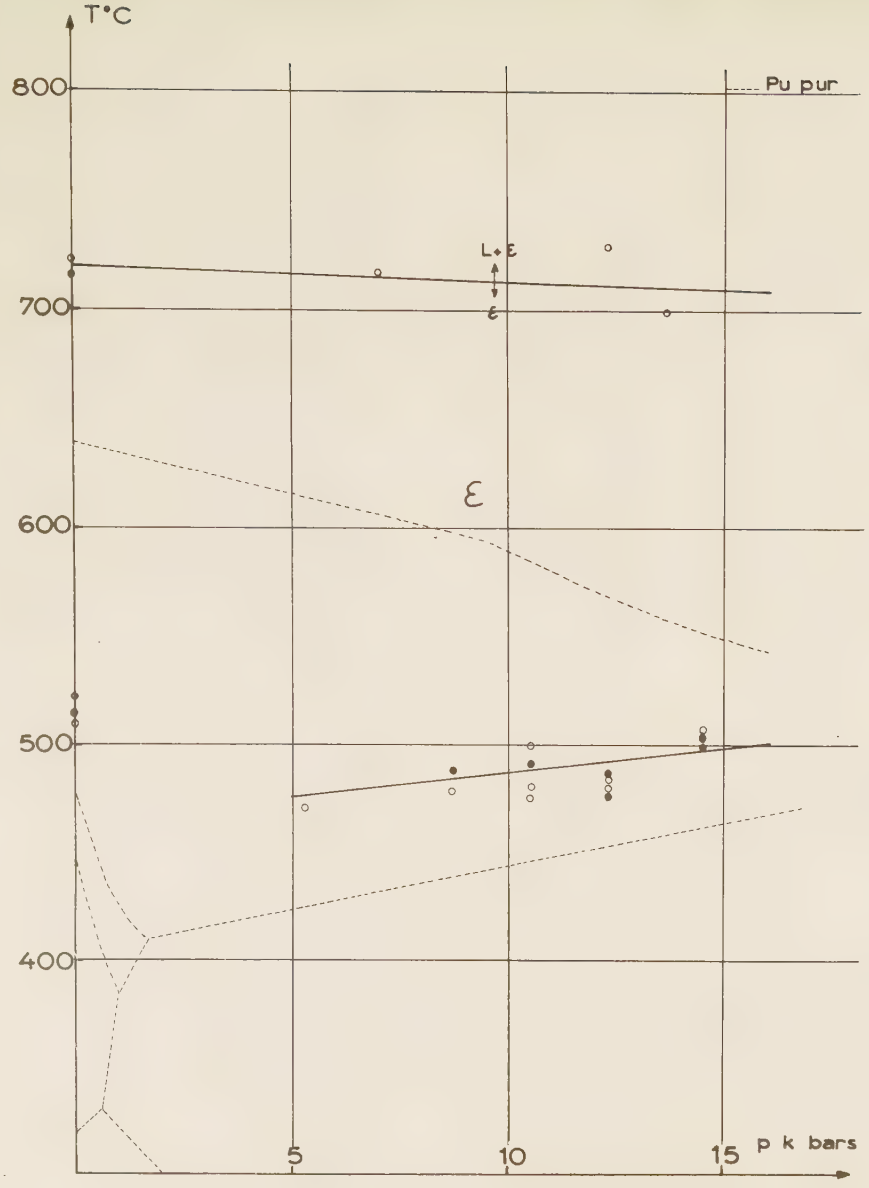


- Fig. 32 -



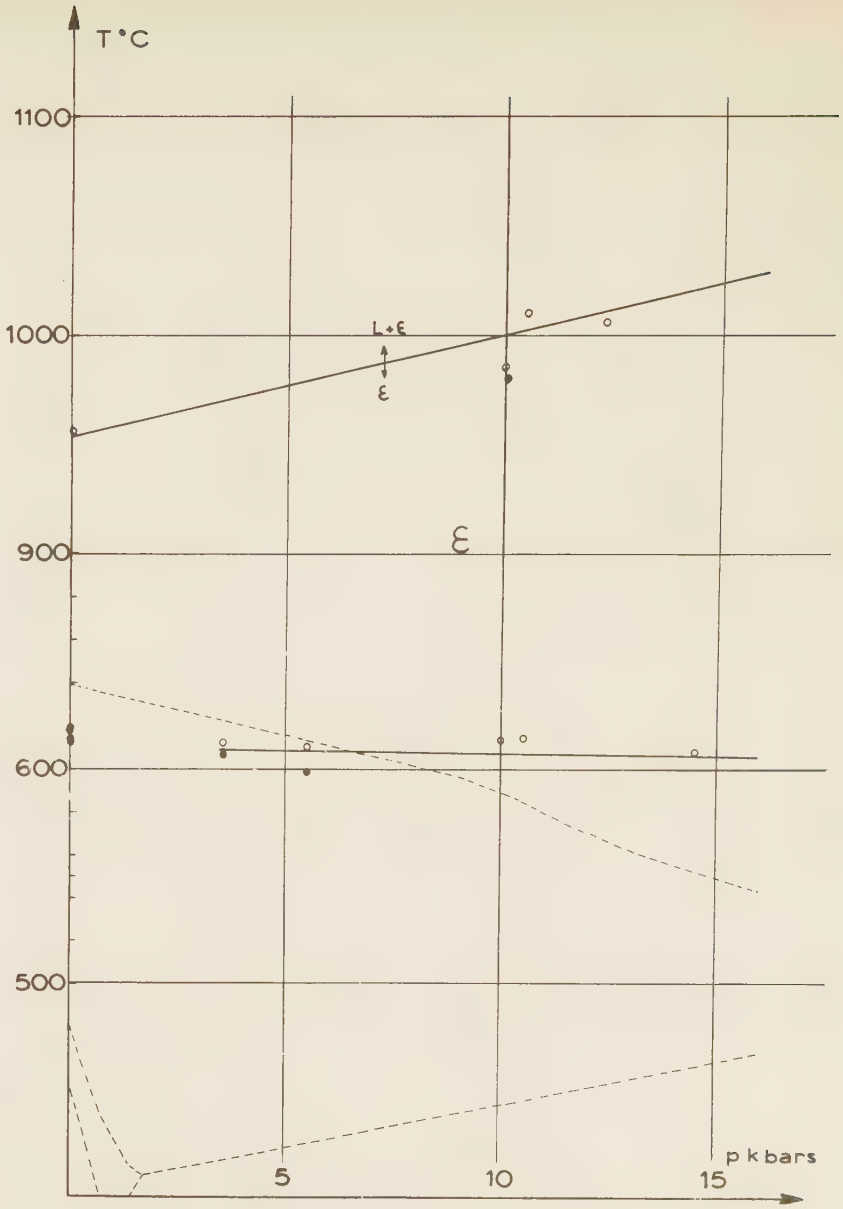
DISPOSITIF DE COMPTAGE

- Fig. 33 -



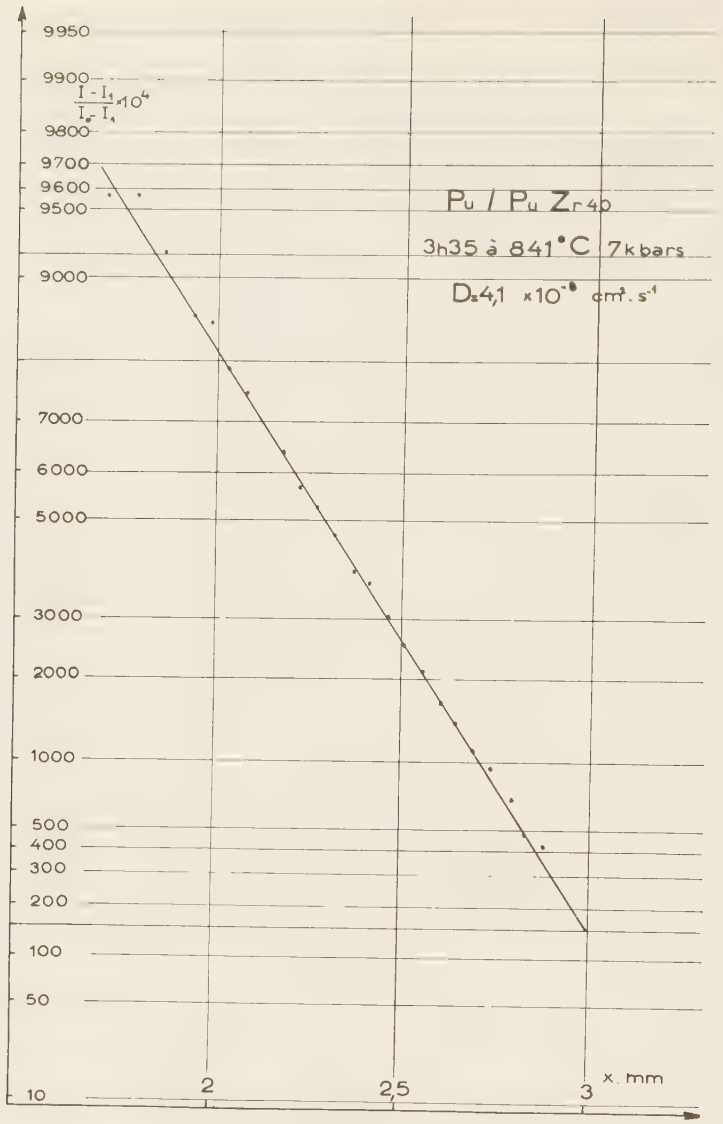
Pu Zr a 10 at% de Zr

- Fig. 34 -

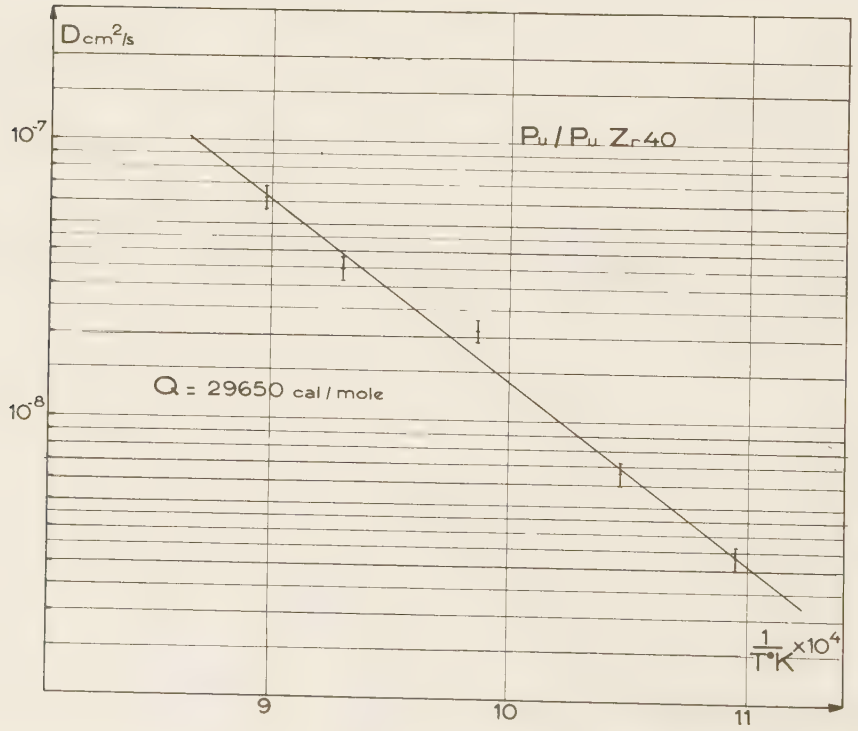


Pu Zr à 40 at% de Zr

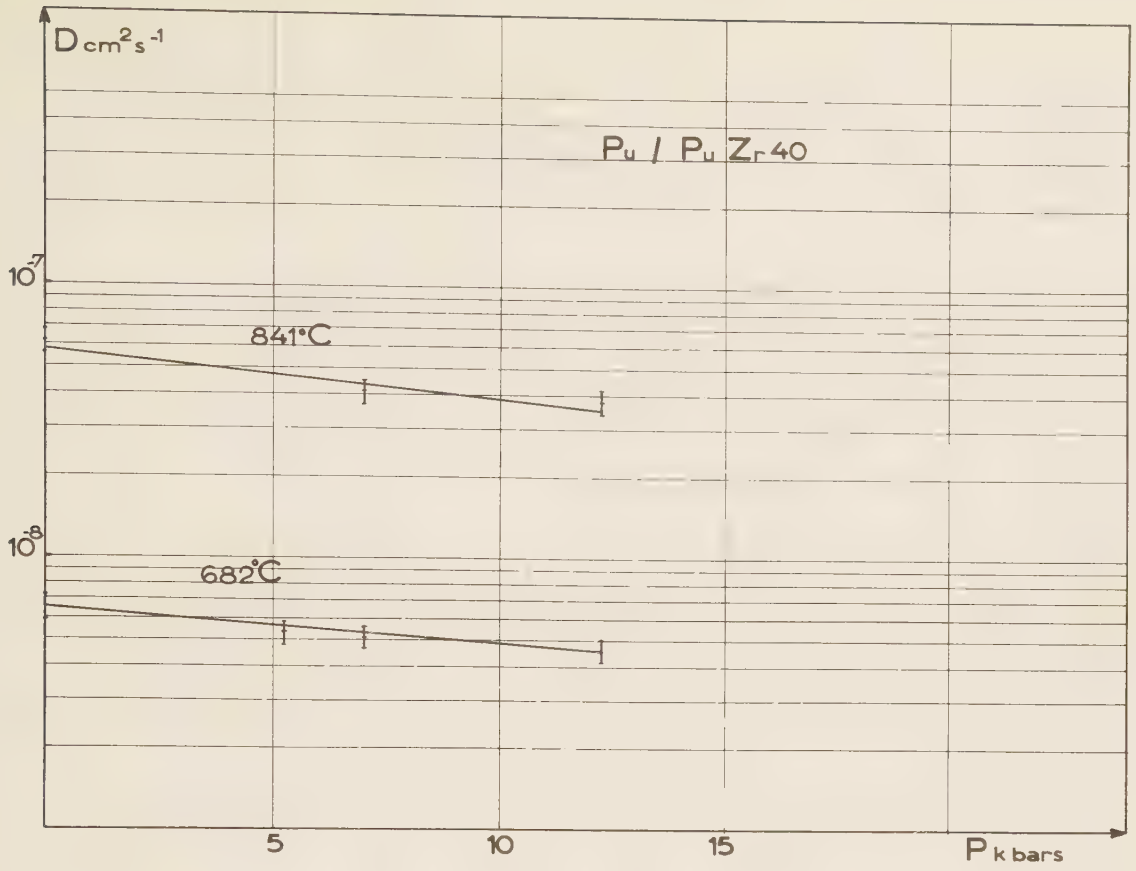
- Fig. 35 -


9950
9900
9800
9700
9600
9500
9000
7000
6000
5000
3000
2000
1000
500
400
300
200
100
50
10
2
2,5
3
x. mm
Pu / Pu Zr 40
3h35 à 841°C 7 kbars
D = 4,1 x10⁻⁸ cm².s⁻¹

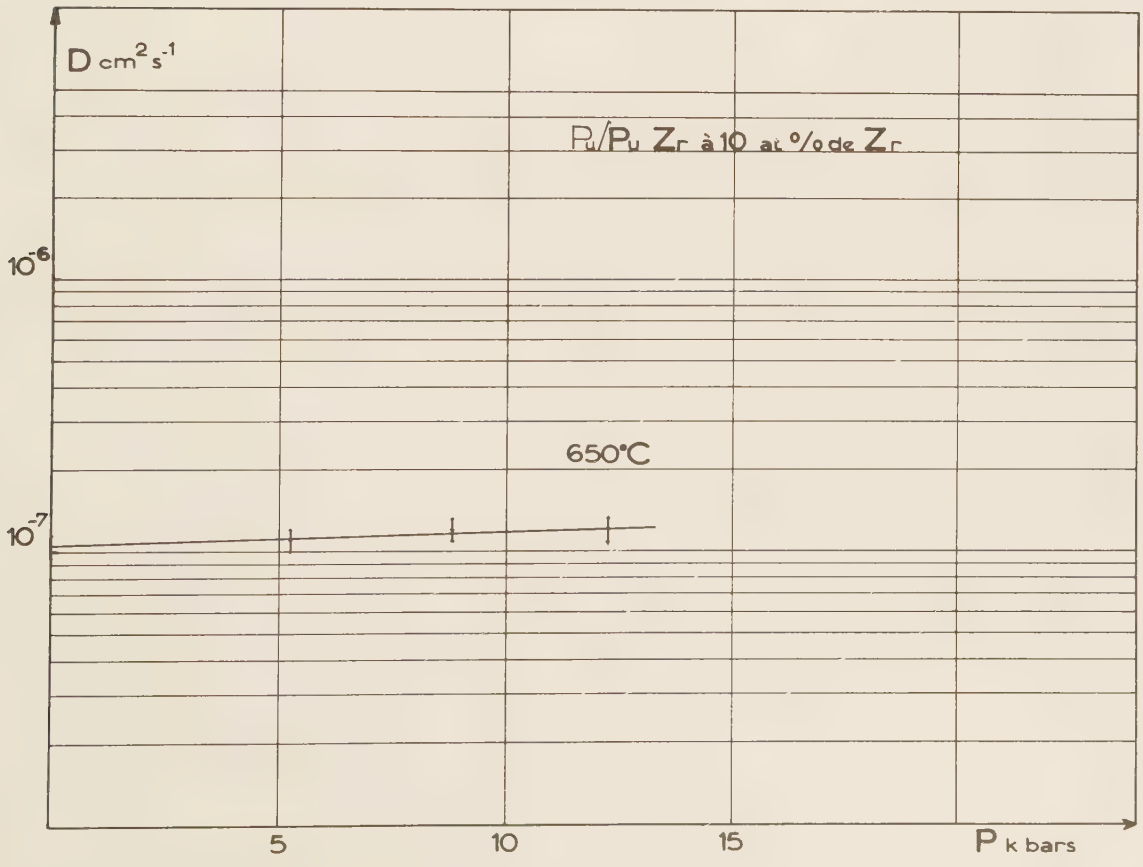
- Fig. 36 -


D cm²/s
10⁻⁷
10⁻⁸
Pu / Pu Zr 40
Q = 29650 cal / mole
9
10
11
1/T°K x10⁴

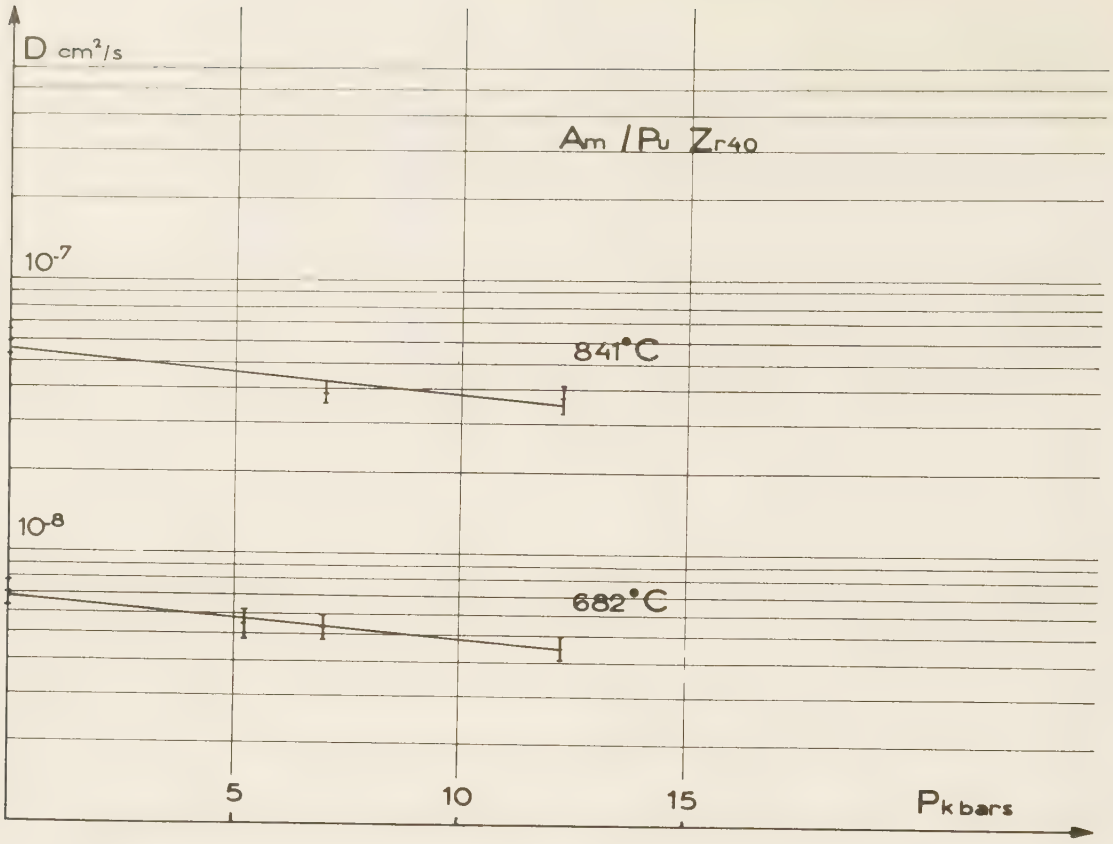
- Fig. 37 -


D cm² s⁻¹
Pu / Pu Zr 40
10⁻⁷
841°C
10⁻⁸
682°C
5
10
15
P k bars

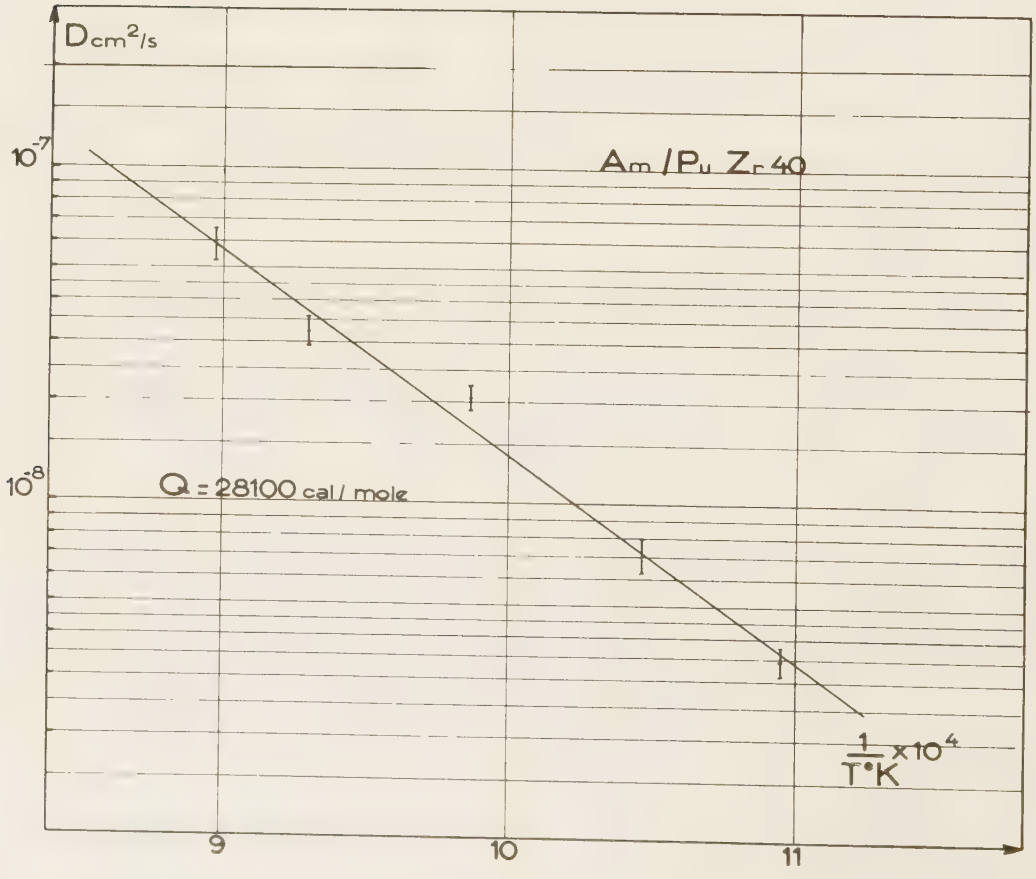
- Fig. 38 -


D cm² s⁻¹
Pu/Pu Zr à 10 at % de Zr
10⁻⁶
650°C
10⁻⁷
5
10
15
P k bars

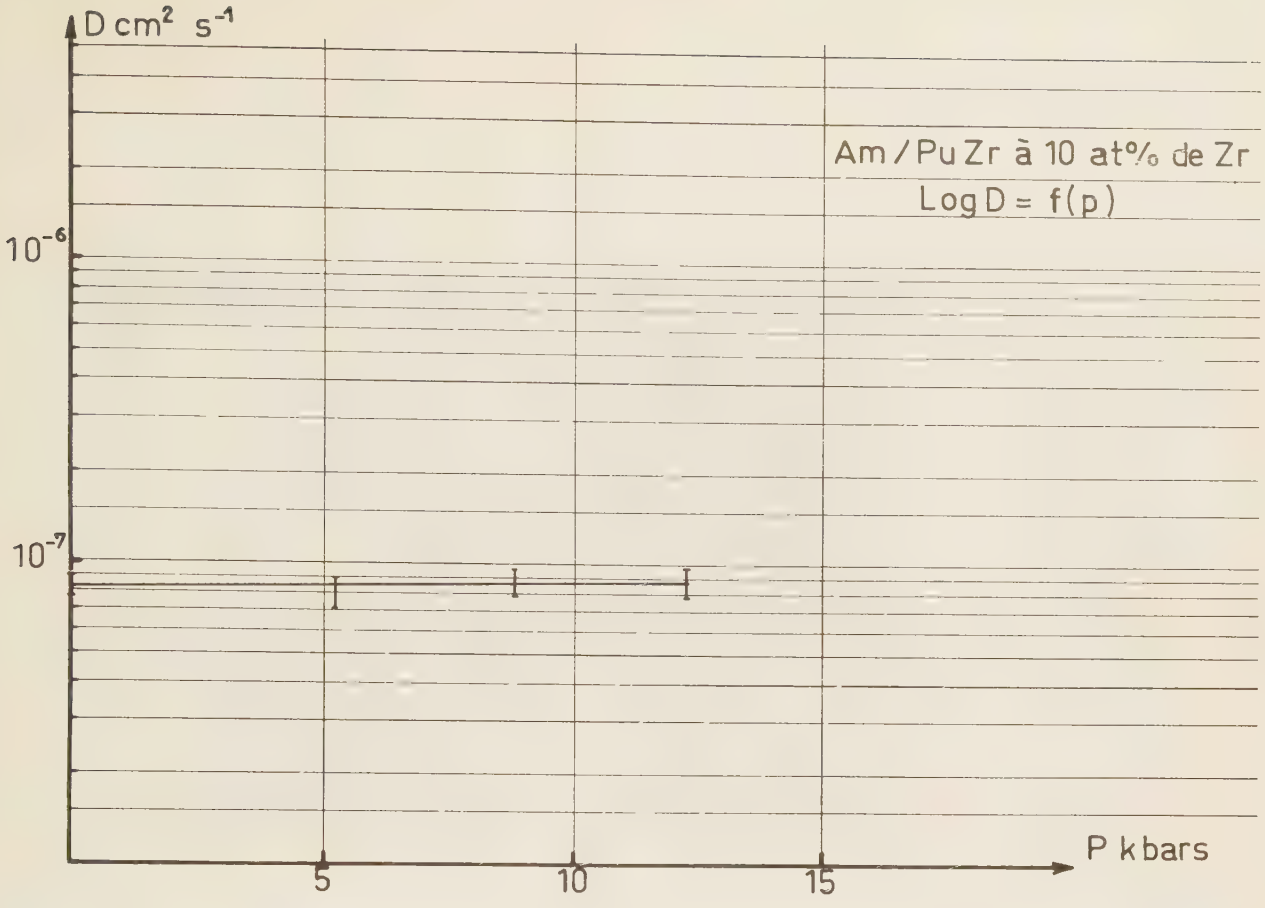
- Fig. 39 -


D cm²/s
Am /Pu Zr40
10-7
841°C
10-8
682°C
5
10
15
P k bars

- Fig. 40 -


Dcm²/s
10-7
Am /Pu Zr 40
10-8
Q = 28100 cal / mole
1/T°K x10⁴
9
10
11

- Fig. 41 -



- Fig. 42 -

S: Source

F: Feuille de plomb

D: Diaphragme

R: Récepteur (nitrate de cellulose)

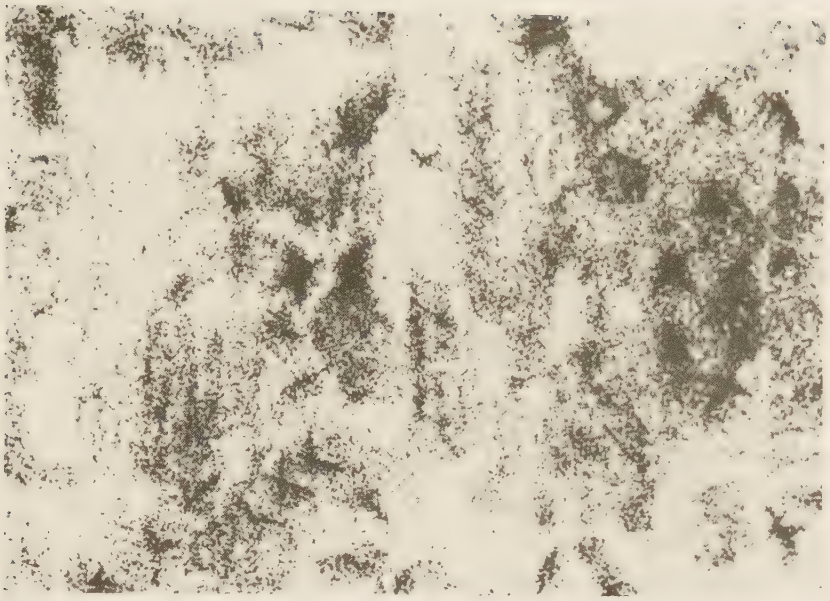
- Fig. 1 - 1 -

Figures de canalisation obtenues à partir d'une feuille de plomb de 23µ .

Pose pendant 171 h.

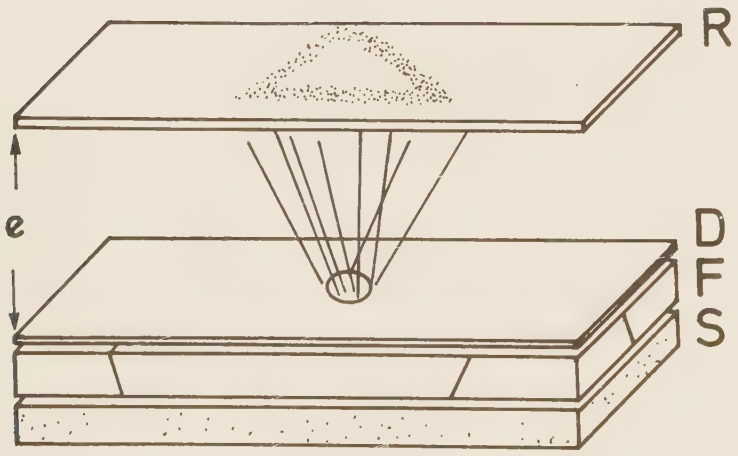
Triangles.

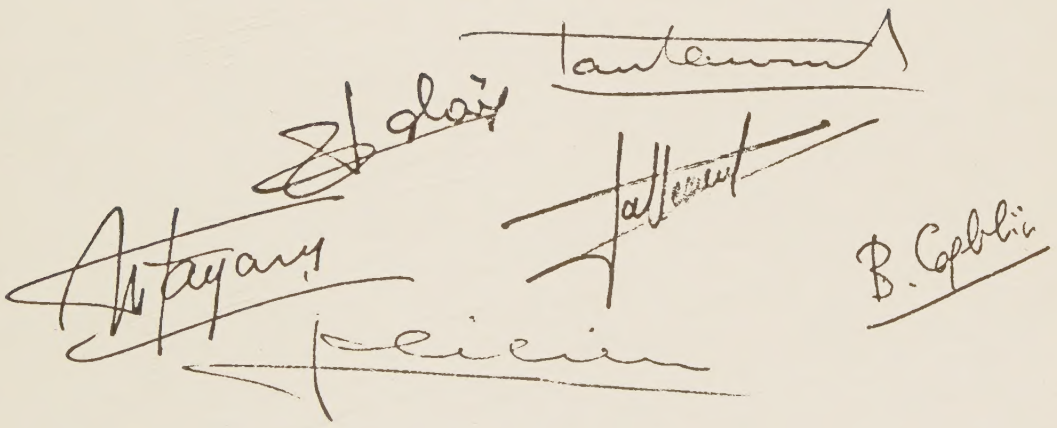
- Fig. 1 - 2 -



Idem
Croisillons.

- Fig. 1 - 3 -



- Fig. 1 - 4 -

Vu et approuvé
ORSAY, le 27 juin 1975
Les Membres du Jury